АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ
53470—57074

*

№ 17 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

Р

РУ
М.

Ре

5347
сы
ма
№
Ра
М.
перв
5347
че
ло
га
Se
По
исхо
обме
тает
ство
дой
атом
См.
5347
ко
ne
ké
П
5347
лі
of
Sc
И
умо
лор
тода
5347
лі
oi
Sc
А
в но

534
а
А
З
(а
О
зер

XUM

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 53470—57074 № 17 10 сентября 1956 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

53470. К вопросу о естественно-научных предпосылках возникновения диалектического материализма. Фаталиев Х. М., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 11, 3—16
Рассматривается, в частности, значение работ М. В. Ломоносова и развития хим. представлений в первой половине XIX в. Д. Т.

53471. О постоянной подвижности атомов неорганического мира. Карпачева С. М., Вопр. философии, 1953, № 6, 150—156; Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 6, 188—192 (венг.); An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1954, **7**, № 3, 24—31 (рум.)
Подвижностью атомов автор условно называет происходящие между в-вами в природных условиях р-ции обмена атомами одного и того же элемента. Автор считает, что подвижность кислорода является общим свойством неорганич. в-ва и что через взаимодействие с водой и атмосферным O_2 происходит постоянный обмен атомами O между в-вами неживой и живой природы. См. также РЖХим, 1953, 1475; 1954, 10421. В. А.

53472. О некоторых положениях периодического закона. Фаустов А. П. (A periódusos törvény néhány vanatkozásáról. Fausztov A. P.), Magyar-kém. folyóirat, 1955, **61**, № 11, 377—384 (венг.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 45140.

53473. Джозеф Пристли и процесс культурной эволюции. Лосон (Joseph Priestley and the process of cultural evolution. Lawson Chester A.), Sci. Educ., 1954, **38**, № 4, 267—276 (англ.)
Излагая последовательный ход экспериментов и умозаключений, приведших Пристли к открытию кислорода, автор формулирует основы его научного метода. В. А.

53474. Антуан Лавуазье и процесс культурной эволюции. Лосон (Antoine Lavoisier and the process of cultural evolution. Lawson Chester A.), Sci. Educ., 1954, **38**, № 4, 276—279 (англ.)
Анализируя методологию Лавуазье, автор находит в ней сходство с методологией Пристли (см. пред. реф.). В. С.

53475. Мука и хлеб в древнем Риме. Чёгл (Flour and bread in Roman times. Tschoegl N. W.), Australas. Baker and Millers'J., 1955, **58**, № 703, 33, 35, 37—38; № 704, 33, 35, 37, 38, 41 (англ.)
Очерк, содержащий сведения о приемах измельчения зерна, рассева муки, замеса теста и выпечки хлеба, о применявшихся орудиях и печах, об устройстве пекарен, о видах хлеба. Приведены иллюстрации. О. Д.

53476. Химические печи в древней Месопотамии и Палестине. Леви (Chemical furnaces of ancient Mesopotamia and Palestine. Levey Martin), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 7, 356—359 (англ.)
Сведения (с иллюстрациями) о печах, применявшихся в XIV—XI вв. до н. э. При употреблении угля могла получаться т-ра порядка 1100—1200°, что позволяло производить, напр., выплавку и очистку металлов, варку стекла, обжиг керамики, дистилляцию цинка и масел. Библ. 22 назв. С. Т.

53477. Красители и крашение в древней Месопотамии. Леви (Dyes and dyeing in ancient Mesopotamia. Levey Martin), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 12, 625—629 (англ.)
Библ. 71 назв.

53478. Вспомогательные вещества при крашении, употреблявшиеся в древней Месопотамии. Леви (Dyeing auxiliaries in ancient Mesopotamia. Levey Martin), Centaurus, 1955, **4**, № 2, 126—131 (англ.)
Библ. 27 назв.

53479. Виды красителей, применявшихся в Польше в XVIII в. для крашения тканей. Ковецкая, (Rodzaje farb używanych w Polsce w XVIII w. do barwienia tkanin. Kowecka Elżbieta), Chemik, 1956, **9**, № 3, 87—88 (польск.)

53480. История развития производства специального стекла в Японии. I, II. Аида (わが國における特殊ガラスの發達. I, II. 會田軍太夫), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 718, C2 — C5; № 719, C27 — C31 (япон.)

53481. 150 лет со дня смерти Никола Леблана. Потков Л. Л., Вестн. АН СССР, 1956, № 4, 142—143

53482. К истории возникновения Ломоносовского сборника 1901 г. Гловацкий М. Т., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 143—149
По архивным материалам приводятся сведения о деятельности В. В. Марковникова (1838—1904) в связи с празднованием в 1900 г. 150-летнего юбилея первой в России хим. лаборатории и изданием в 1901 г. книги «Ломоносовский сборник. Материалы для истории развития химии в России». Д. Т.

53483. Работы Д. И. Менделеева в области воздухоплавания и метеорологии. Воробьев Б. Н., Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **8**, 72—99

3484. **Открытие Н. И. Луниным витаминов. К 100-летию рождения (1853—1953). Мартинсон Э.,** Здравоохр. Сов. Эстонии. Сб. 3. Таллин, Эст. гос. изд-во, 1955, 70—84 (рез. эст.)
См. также РЖХим, 1956, 11959; РЖХимБх, 1956, 1134.

53485. **Николай Николаевич Бекетов. Вагнер** (Nikolaj Nikolajevič Beketov, 1826—1911. Wagner Alois), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 4, 371—372 (чеш.)
К 130-летию со дня рождения. Краткий очерк жизни и деятельности. А. Б.

53486. **Памяти Федора Никифоровича Шведова. Воларович М. П., Леви С. М.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 129—134
См. также РЖХим, 1956, 11961, 15153.

53487. **Николай Николаевич Ефремов. Погодин С. А.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 7—14
Биографический очерк, портрет и список печатных научных трудов (111 назв.) Н. Н. Ефремова (1886—1947). См. след. рефераты. Д. Т.

53488. **Работы Н. Н. Ефремова по физико-химическому анализу органических веществ. Равич Г. Б.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 15—22

53489. **Исследования Н. Н. Ефремова в области минеральных солей. Лепешков И. Н.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 23—27

53490. **Работы Н. Н. Ефремова в области электрохимии. Клочко М. А.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 28—29

53491. **Работы русских и украинских ученых об адсорбционных индикаторах. Добровольский Н. Ф.,** Тр. Харьковск. мед. ин-та, 1955, вып. 34, 67—72

53492. **Труды Я. О. Парнаса за 1907—1939 гг.**— (Prace Jakuba Karola Parnasa wykonane w latach 1907—1939.—), Acta biochim. polon., 1956, **3**, № 1, 3—39 (польск.)
См. также РЖХим, 1956, 3027.

53493. **Значение трудов академика Б. Б. Полынова [1877—1952] для геологии и геохимии. Перельман А. И.** В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., АН СССР, 1956, 5—27

53494. **Яков Анатольевич Фиалков. Шека И. А.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 266—269; Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 3, 353—356
К 60-летию со дня рождения и 30-летию научной, педагогич. и общественной деятельности чл.-корр. АН УССР проф. Я. А. Фиалкова (род. 1895), исследователя в области химии комплексных соединений. М. В.

53495. **Памяти Н. В. Шишкина. Фортунатов А. В., Колосов А. С., Крогиус Е. А., Клюкина Н. Г., Львов А. Л.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 937—938
Некролог проф. Н. В. Шишкина (1891—1954), зав. кафедрой физ. химии Саратов. ун-та. Приведен список научных работ. Д. Т.

53496. **Инженер Ежи Лемпицкий.**— (Mgr. inž. Jerzy Łempicki.—), Przem. chem., 1956, **12**, № 3, 170 (польск.)
Некролог инж. Е. Лемпицкого (1883—1955), старейшего деятеля содовой пром-сти в Польше. Д. Т.

53497. **Фармаколог проф. Богуслав Полак [1886—1955]. Некролог** (Farmakolog prof. MUDr Bohuslav Polák mrtev. Sk.), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 1, 1 (чеш.)

53498. **Некролог старейшего чешского фармаколога проф. Б. Полака. Рашкова** (Nestor našich farmakologů prof. MUDr B. Polák zemřel. Rašková H.), Českosl. fysiol., 1956, **5**, № 1, 115—116 (чеш.)

53499. **Анатолий Кириллович Бабко. Клейнер К. Е.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 270—273
К 50-летию со дня рождения проф. А. К. Бабко (род. 1905) — зав. кафедрой аналитич. химии Киевского ун-та, чл.-корр. АН УССР, исследователя в области аналитич. химии и химии комплексных соединений. Д. Т.

53500. **К 60-летию со дня рождения Атанаса Мирчева. Копецкий, Шандера** (K sedesátinám Ing. Dr Atanase Mirčeva. Kopecký, Šandera), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 2, 42 (чеш.)
А. Мирчев — крупный специалист в области химии и технологии сахарного произ-ва. А. Б.

53501. **Десять лет Академии наук Латвийской ССР. Пейве Я. В.** Latvijas PSR Zinātņu Akademijas Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 2, 5—15
Краткий очерк выполненных исследований. Отмечены, в частности, работы по энергохим. использованию торфа, осахариванию древесины, синтезу лекарственных в-в, получению легкоплавких глазурей, технологии цементного произ-ва. Д. Т.

53502. **Институт химии [Академии наук Латвийской ССР]. Залукаев Л. П.** В кн.: 10 лет работы АН ЛатвССР (1946—1956). Рига, АН ЛатвССР, 1956, 83—98
Обзор работ Ин-та за 10 лет. Д. Т.

53503. **Основные направления научно-исследовательской работы Академии наук Латвийской ССР в 1956 году. Валескалн П. И.,** Latvijas PSR Zinātņu Akademijas Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 1, 5—19
Намечаемые работы включают исследования в области химии и хим. технологии древесины, а также по синтезу и изучению лекарственных и биологически активных веществ. Д. Т.

53504. **XIII Международный конгресс по чистой и прикладной химии.**— (XIII. Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie.—), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 6, 175—178 (нем.)
Начало см. РЖХим, 1955, 3250.

53505. **Всесоюзная конференция Химического общества им. Д. И. Менделеева.**—, Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 1, 115—119
Конференция состоялась в Москве 19—20 декабря 1955 г. Д. Т.

53506. **Химия в средних школах в первые годы советской власти (1917—1923 гг.). Парменов К. Я.,** Химия в школе, 1956, № 3, 43—49
См. также РЖХим, 1954, 44257; 1955, 45170.

53507. **О предмете и принципах построения курса коллоидной химии. Воюцкий С. С., Ребиндер П. А.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 253—256
Дискуссионная статья. См. также РЖХим, 1954, 30414. М. В.

53508. **Промышленность обучает преподавателей. Коби, Лихт,** (Industry teaches the teachers. Kobe Kenneth A., Licht William), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 12, 564—565 (англ.)
Сведения об организации, тематике и постановке обучения на патронируемых промышленными фирмами США однодневных курсах для преподавателей химии и хим. технологии. См также Chem. Engng Progr. 1951, **47**, № 9, 48—53. Ю. В.

53509. **Демонстрационные опыты для младших школьников. Томпсон, Дикки** (A chemical show for younger people. Thompson James O., Dickey Edgar E.), Sci. Counselor, 1953, **16**, № 4, 129—131 (англ.)

53510. **Элементы политехнического обучения при изучении соединений азота в курсе химии IX класса.** Шелинский Г. И., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т, 1956, **119**, 79—99

Методическая статья (из опыта работы в школе). Д. Т.

53511. **Элементы политехнического обучения в средней школе.** Буйленко Н. В., Химия в школе, 1956, № 3, 71—73

Из опыта проведения с учащимися X класса учебного практикума в сырьевой лаборатории сахарного завода. Д. Т.

53512. **Актуальные вопросы политехнического обучения на уроках химии.** Водичка (K současným otázkám polytechnického vyučování chemii. Vodička Antonín), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 3, 221—227 (чеш.)

Рассматриваются задачи, объем и методы обучения, а также использование учебников. А. Б.

53513. **Уроки повторения и обобщения пройденного за год в IX классе.** Глорнозов П. А., Химия в школе, 1956, № 3, 32—35

Подробные методич. указания. Д. Т.

53514. **К вопросу изучения темы «Окислы, основания, кислоты и соли» в VII классе.** Егоркин В. Ф. Химия в школе, 1956, № 3, 26—32

Методика проведения 7 уроков. Д. Т.

53515. **Несколько замечаний о проведении лабораторных работ по химии.** Хильберг (Několik poznámek k provádění laboratorních prací z chemie. Hellberg Jindřich), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 4, 360—365 (чеш.)

Методические указания, перечень основных принадлежностей и схемы простейших приборов. А. Б.

53516. **Из практики проведения лабораторных работ по химии.** Дворжак (Praktické provedení laboratorních prací z chemie. Dvořák František), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 4, 365—371(чеш.)

Рассматриваются: организация работ, составление расписания, оборудование рабочего места, хранение реактивов, ведение лабораторных журналов. А. Б.

53517. **Запись лабораторных работ по химии.** Отченашек (Zápisy z laboratorních prací v chemii. Otčenášek Ladislav), Přírod. vědy školy, 1956, **6**, № 3, 260—265 (чеш.)

Методические указания; приведены примеры. А. Б.

53518. **Контрольно-лабораторные работы по химии в средней школе как форма проверки знаний, умений и навыков.** Харью А. П., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т, 1956, **119**, 115—134

Приводятся в нескольких вариантах задания для VII—X классов. Д. Т.

53519. **Об усвоении учащимися характерных качественных реакций.** Мишина Е. Ф., Химия в школе, 1956, № 3, 35—39

Рекомендуется проводить с учащимися X класса работу по обобщению знаний по качественному анализу, полученных ими на протяжении школьного курса химии. Приведена примерная схема сводной таблицы, составляемой учащимися. Д. Т.

53520. **Элементы качественного анализа в работах школьного химического кружка.** Адамович Л. П., Химия в школе, 1956, № 3, 65—71

Предложена тематика и приведены методич. указания к 10 темам. Д. Т.

53521. **Сельскохозяйственная тематика на уроках и во внеклассной работе по химии.** Тулякова Г. М., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т, 1956, **119**, 101—114

Методическая статья. Д. Т.

53522. **Опыты с металлами.** Сударев П. М., Тенебеков С. Д., Химия в школе, 1956, № 3, 50—55

Описаны работы для хим. кружка учащихся X класса. Темы: кристаллич. природа металлов, термич. обработка металлов, кач. р-ции на некоторые катионы. Д. Т.

53523. **Опыт для иллюстрации образования промежуточных соединений при каталитических реакциях.** Рубинштейн Б. Е., Химия в школе, 1956, № 3, 74

Описан опыт каталитич. разложения H_2O_2 в присутствии хромата. Д. Т.

53524. **Прибор для демонстрации электрохимических реакций в растворах.** Москаленко А. С., Химия в школе, 1956, № 3, 62—63

Описано устройство прибора и приведены указания по проведению четырех демонстрационных опытов. Д. Т.

53525. **Прибор для демонстрации электропроводности расплавов и растворов.** Черняк И. А., Химия в школе, 1956, № 3, 64

Описан простой прибор, легко изготовляемый учащимися. Д. Т.

53526. **Использование горелки Меккера на уроках химии.** Пахман (Použití Mekkerova kahanu při vyučování chemii. Pachman Eduard), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 3, 265—267 (чеш.)

Благодаря высокой т-ре, широкому и высокому окислительному пламени горелка является наилучшей для опытов по р-циям окисления и восстановления. А. Б.

53527. **Изготовление приборов для опытов по химии.** Ухаткин (Химиядан тажрибалар килиш учун асбоблар ясаш. Ухаткин П. Н.), Совет мактаби, 1956, № 1, 55—59 (узб.)

53528. **Самодельный газометр.** Симон (Plynojem a sůčasne odsávač plynov. Simon Eduard), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 1, 90—91 (чеш.)

53529. **Экскурсия на ацетиленовую станцию.** Шамовская С. Л., Химия в школе, 1956, № 3, 40—42

Из педагогич. практики. Д. Т.

53530. **Недочеты польской химической литературы.** Гурвиц (Bolączki polskiego piśmiennictwa chemicznego. Hurwic Józef), Nauka polska, 1956, **4**, № 1, 83—94, 215, 220 (польск.; рез. русс., англ.)

Критический обзор послевоенных журналов и книг. Д. Т.

53531 К. **Химический словарь.** Спран (化學辭典.白井俊明.弘文堂, 72 頁, 80 圓, Кобундо, 1954, 72 стр., 80 иен), (япон.)

53532 К. **Основы химии. Японское химическое общество** (化學の基礎. 日本化學會編. 大日本圖書, 303 頁, 370圓, Дайнихон-тосё, 1954, 303 стр., 380 иен) (япон.)

53533 К. **Новые идеи в химии.** Иноуэ и др. (新釋.化學井上一誠等. 湯川弘文館, 496頁, 300 圓, Юкава-кобункан, 1954, 496 стр., 300 иен) (япон.)

53534 К. **Химия. Теория и упражнения.** Итакура (化學理論と演習. 板倉武雄. 大明堂, 251 頁, 320 圓, Оаке-до, 1954, 251 стр., 320 иен) (япон.)

53535 К. **Новые исследования в химии.** Кубо (化學の新研究. 久保輝一郎. 洛陽社, 423 頁, 300圓, Ракуёся, 1955, 423 стр., 300 иен) (япон.)

53536 К. **Новейшие исследования в химии.** Косима (最新化學研究. 兒島邦夫. 金子書房, 367 頁, 260 圓, Канэко-Сёбо, 1955, 367 стр., 260 иен) (япон.)

53537 К. **Методы выполнения химических расчетов.** Цуда (化學計算問題の解き方.津田榮, 旺文社, 頁 157 100圓, Обундо, 1954, 157 стр., 100 иен) (япон.)

53538 К. **Химия. Учебник для VIII—X классов** (Chimia. Manual pentru clasele VIII—X. Bucureşti,

Ed. stat didact. şi pedagog., 1956, 544 p., il., 11,90 lei) (рум.)

53539 К. **Химия для XI класса. Изд. 2-е. Генчев.** Перев. с болг. (Kimya XI. 2 basim. Genčev Ml. Bulg. çev. Sofia, Nar. prosv., 1955, 166 s., i res., 3.20 лв.) (турец.)

53540 К. **Химия для XI класса общеобразовательной школы. Петру, Гайек.** Перев. со словац. (Vegytan a csehszlovákiai magyar tannyalvü müveltséget nyújtó iskolák ll. evfolyama számára. Petrü František, Hájek Bohumil. Szlovákból ford. Bratislava, SPN, 1955, 203, [16] l., il.) (венг.)

53541 К. **Задачи и упражнения по химии для VIII—X классов** (Probleme şi exerciţii de chimie pentru clasele VIII—X. Bucureşti, Ed. didact. şi. pedagog., 1956, 200 p., il., 3,70 lei) (рум.)

53542 К. **Химия и химическая технология для средних технических учебных заведений. Т. 1. Изд. 8-е. Брестер, Ведденол** (Scheikunde en chemische technologie ten behoeve van het middelbare technische onderwijs. T. I. 8ᵉdruk. Brester A., Weddepohl J. P., Haarlem — Antwerpen — Djakarta, H. Stam, 1954, 144 blz., ill., 60 B. fr.) (флам.)

53543 К. **Лабораторный практикум по неорганической химии. 4. (Для техникумов). Кёрёши, Реден, Сомор** (Szervetlen laboratóriumi gyakorlatok. (A szervetlen vegyipari technikumok számára). 4. Körösi Sandor, Rhédey Pal, Szomor Istvan. Budapest, Tankönyvkiadó, 1953, 258 l., 5.50 Ft) (венг.)

53544 К. **Практические работы по общей химии, качественному и количественному анализу. Катрина, Катрина** (Cucrări practice de chimie generală analitică calitativă şi cantitativă. Catrina Gheorghe, Catrina Elena. Inst. agron. Timişoara, 1955, 295 p., il.) (рум.)

См. также: Периодич. система 53545. Метрология 53550. Номенклатура 54326. Статистич. обработка эксперим. данных 56891. Стандартизация 56008, 56237. История 55273, 56235, 56239. Институты 54996, 55249, 56648, 56710. Конференции 53680, 54084, 54623, 54686, 55069, 55177, 55243, 55317, 55343, 56018, 56401. Организация лабораторий 55477. Уч. лит-ра: физ. химия 53552; неорганич. химия 54213; минералогия 54289; геохимия 54293; проц. и аппар. хим. технол. 56962; технол. силикатов 55343, 55351, 55355; бум. произ-во 56345. Справочники 55815, 56761, 56762. Документация 55193

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

53545. **Взаимосвязь физико-химических констант элементов. Герцрикен** (Взаємозв'язок фізико-хімічних констант елементів. Герцрікен С. Д.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 1, 72—74 (укр.; рез. русс.)

Из сопоставления ряда физ.-хим. констант элементов автор заключает, что $L/T_п$, $L/T_к$, $\alpha T_п$, αL, αH, E/φ [L — теплота плавления, H — теплота сублимации при комнатной т-ре, $H_к$ — теплота испарения при т-ре кипения (все эти величины отнесены к 1 *г-атому*), $T_п$ и $T_к$ — т-ры плавления и кипения, α — коэфф. линейного расширения, E — первый потенциал ионизации, φ — работа выхода], а также некоторые другие величины постоянны для элементов некоторых подгрупп периодич. системы в пределах каждой подгруппы. А. Н.

53546. **Связи между физическими константами различных веществ. Бенкё** (Összefüggések az anyagok fizikai állandói között. Benkő Jenő), Magyar kém. folyoirat, 1955, **61**, № 9, 258—268 (венг.; рез. нем.)

Молекулярный вес (M), число атомов, образующих молекулу (n), абс. т-ра кипения (t), плотность (d) и крит. давление (P) соединения автор связывает соотношениями: $(t/d)\cdot\sqrt{M/n} \approx 1000$ (1); $t/P\cdot\sqrt{Mn} \approx 0{,}25$ (2). Частное $M/n = S$ автор называет средним атомным весом лементов, образующих соединение. Подставляя S в ур-ние (1), получают новое ур-ние: $t\sqrt{V/d} = 1000$, в котором V представляет собой средний атомный объем. Из ур-ний (1) и (2) вытекает зависимость между величиной P и молярного объема v: $Pv \approx 4000$ (3), являющаяся более приближенной, чем (1) и (2). При этом наибольшие отклонения от среднего наблюдаются для в-в со сравнительно высокой т-рой кипения. Ограничивая применимость ур-ний (1) и (3) областью т-р 200—500 °K, а ур-ния (2) — интервалом 100 –500° K, автор рассматривает их как такие взаимосвязи, которые, в основном, независимы от характера соединения или элемента. Автор доказывает это положение на примере ряда органич. соединений и простых в-в. Аналогичная ур-нию (1) зависимость для т-р плавления (t') имеет вид: $(\sqrt{t'/d})\cdot\sqrt{M/n} \approx 40$ (5). Из ур-ния (5) вытекают соотношения $t/\sqrt{t'} \approx 25$ и $t'V/d \approx 1600$. Н. П.

53547. **Волновомеханическое рассмотрение ферми-газа. Макке** (Wave mechanical treatment of the Fermi gas. Macke Wilhelm), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 992—993 (англ.)

Волновомеханическое рассмотрение ферми-газа с применением обобщенного метода Ритца дает в нулевом приближении хорошо известные энергетич. термы Томаса — Ферми, Вейцзекера и Гомбаша и может быть сколь угодно улучшено. А. К.

53548. **Точная формула для вычисления коэффициентов Рака́. Редмонд** (An explicit formula for the calculation of fractional parentage coefficients. Redmond P. J.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A222**, № 1148, 84—93 (англ.)

Выведена ф-ла для коэффициентов, задающих смесь всех состояний системы n эквивалентных частиц. Полученная линейная комбинация задает, согласно Рака́, состояние n эквивалентных частиц. При вычислении автор не пользуется теорией групп, хотя и использует классификацию состояний по представлениям унитарной группы. Автор строит набор ортонормированных функций с данным состоянием, с помощью которого сумма по возможным наборам при переходе от $n-1$ к n частицам может быть выражена в виде произведения, в которое входят коэффициенты Рака́. В качестве примера рассмотрено d-состояние трех эквивалентных частиц. А. З.

53549. **Обобщенная теория пластичности, использующая теорему вириала. Эйринг, Ри** (A generalized theory of plasticity involving the virial theorem. Eyring Henry, Ree Taikyue), Proc. Nat. Acad Sci. U. S. A., 1955, **41**, № 3, 118—22 (англ.)

Обобщение теории, рассматривающей пластич. деформацию как релаксационный процесс, подчиняющийся ур-нию абс. скоростей р-ций. Делается предположение, что различным группам степеней свободы соответствуют разные значения модуля распределения энергии по степеням свободы мол. системы, отождествленного со средней энергией осцилляторов, находящихся в равновесии с данной группой степеней свободы. Т. Х.

53550. **К вопросу о международной нормализации единиц измерения. Гаевский** (Z zagadnień międzynaradowej normalizacji jednostek miar. Gaiewski Zdzisław), Pomiary, automat., kontrola, 1956, **2**, № 2, 53—56 (польск.)

53551 К. **Электроны, атомы, металлы, сплавы. Юм-Розери** (Elektrony, atomy, metale i stopy. Hume-Rothery W. Zangl. Warszawa, Panstw. Wydawn. Nauk, 1955, 500 s., il., 13,50 zł) (польск.)

53552 К. **Физическая химия. Часть 2. Газы и жидкости. Гала, Рейсер** (Fysikálni çhemie. 2. díl. Plyny a kapaliny. Hala Eduard, Reiser Arnošt. Praha, SNTL, 1955, 79, [3] s., il., 5,70 Kčs) (чеш.)

АТОМНОЕ ЯДРО

53553. **Об асимметрии деления и „пространственной" концепции ядерных оболочек. Кюри** (Sur l'asymétrie de la fission et la conception «spatiale» des couches nucléaires. Curie Daniel), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 11, 733—742 (франц.)

Для объяснения асимметрии деления делается попытка физически интерпретировать ф-лу $R^3 - r^3 = K\ (A - a)$, где R — радиус ядра; A — массовое число; r, a, K — константы, различные для разных протонных оболочек. Ф-ла интерпретируется, если предположить существование ядерных оболочек, подобных боровским орбитам, расположенных концентрически одна в другой. При этом a — число нуклонов в совокупности замкнутых оболочек — «сердцевине», r — ее радиус. Для оболочек ядер O, Ca, Sn и Pb радиусы равны соответственно 3,9; 5,2; 6,5; 7,7 (в единицах 10^{-13} *см*). Предполагается что тяжелое ядро содержит несколько «магических» сердцевин, вложенных одна в другую. Процесс деления рассматривается как разрыв этой внешней оболочки и образование из нее легкого осколка, в то время как сердцевина образует тяжелый осколок. С точки зрения изложенных представлений могут быть объяснены соотношения масс осколков и испускание легким осколком большего числа нейтронов. Сердцевина не играет роли в симметричном делении Bi^{199}. Сделана попытка обосновать предложенную модель, исходя из потенциала изотропного осциллятора (без учета спин-орбитальной связи). Г. З.

53554. **Новый тип правил отбора для β-распада сильнодеформированного ядра. Алага** (New type of selection rules in β decay of strongly deformed nuclei. Alaga G.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 1, 432—433 (англ.)

Приведены правила отбора по квантовым числам N, μ_z, Λ и Ω, где N — основное квантовое число осциллятора, μ_z — квантовые числа колебаний вдоль осей асимметрии, Λ — угловой момент относительно оси симметрии и Ω — проекция полного углового момента, для сильнодеформированных ядер $150 < A < 190$. Г. С.

53555. **О возбужденных состояниях четно-четных ядер. Нагасаки, Тамура** (On the excited states of even-even nuclei. Nagasaki Masayuki, Tamura Taro), Progr. Theoret. Phys., 1954, **12**, № 2, 248—250 (англ.)

Изучается зависимость энергии первого и второго возбужденных состояний четно-четных ядер от числа нейтронов в ядре. Отношение ρ соответствующих энергий возбуждения оказывается примерно постоянным. У некоторых ядер $\rho = 3{,}3$, чего следует ожидать, если рассматриваемые уровни являются ротационными. Учитывая наличие ротационных уровней, объяснено значение $\rho \approx 2$, что хорошо согласуется с экспериментом. Авторы приходят к выводу, что боровская модель и модель оболочек могут рассматриваться как взаимно дополняющие друг друга. Л. Р.

53556. **Изобарные спины и подобные состояния атомных ядер. [Доклад на Совещании по β—γ-спектроскопии. Февр. 1954 г.] Джеленов Б. С.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 5, 523—562

Обзор. Библ. 100 назв. Р. Ф.

53557. **Термодинамическая теория расщепления. Перринг, Стори** (Thermodynamic theory of fission. Perring J. K., Story J. S.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 5, 1525—1526 (англ.)

Теория расщепления ядер, данная ранее (РЖФиз, 1954, 1433), модифицирована с целью получить кривую выхода расщепления Pu^{239}. В настоящей работе дается поправка к члену ΔZ, входящему в ф-лу $M(A_1Z) = M_A + \Delta Z_A + B_A(Z_A + \Delta Z_A - Z)^2 + \delta_A$ для легких и тяжелых фрагментов. Исправленная ф-ла применена к Pu^{239}. Полученная кривая выхода хорошо согласуется с опытом. Г. С.

53558. **β-Энергии и оболочечная структура ядра. Гхошал, Саксена** (Beta energetics and nuclear shell structure. Ghoshal S. N., Saxena A. N.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 2, 81—94 (англ.)

Изучалась зависимость энергии β-распада от A и Z. Графики имеют изломы, когда A и Z принимают магич. значения: $N = 50$, 82, 126. Для того, чтобы объяснить изменения члена, задающего парные взаимодействия нуклонов, рассмотрен график $E_\beta(A, Z)$ для нечетных A. Показано, что график энергий парного взаимодействия имеет изломы для четных A. Г. С.

53559. **Энергетические уровни легких ядер. Часть V. Айзенберг, Лоритсен** (Energy levels of light nuclei. V. Ajzenberg F., Lauritsen T.), Revs. Mod. Phys., 1955, **27**, № 1, 77—166 (англ.)

Обзорная статья. Библ. 929 назв. Части I—IV см. Revs Mod. Phys., 1948, **20**, 191; N. R. C. Preliminary Report № 5, 1949; Revs. Mod. Phys., 1950, **22**, 219; 1952, **24**, 321 Р. Ф.

53560. **Теория β-распада Ферми. Конопинский** (Fermi's theory of beta-decay. Konopinski E. J.), Revs Mod. Phys., 1955, **27**, № 3, 254—257 (англ.)

Изложены основные положения теории β-распада, созданной Ферми. Л. Ш.

53561. **Радиационные переходы в легких элементах. II. Уилкинсон** (Radiative transitions in light elements: II. Wilkinson D. H.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 2, 127—152 (англ.)

Обзор. Библ. 28 назв. Начало (ч. I) см. РЖХим, 1954, 10111. Р. Ф.

53562. **Коэффициенты внутренней конверсии изомерных переходов в некоторых стабильных ядрах. Антонова, Эстулин** (Les coefficients de conversion interne lors de transitions isomeriques de quelques noyaux stables. Antonova I., Estulin U.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 534—537 (франц.)

Измерялись коэффициенты внутренней конверсии изомерных переходов в Sr^{87*}, In^{*113}, In^{115*}. Результаты не согласуются с теоретическими данными. Г. С.

53563. **$T_{1/2}$ Cl^{36}. Бартоломью, Бойд, Браун, Хокингс, Лаунсбери, Мерритт** (The half-life of Cl^{36}. Bartholomew Rosalie M., Boyd A. W., Brown F., Hawkings R. C., Lounsbury M., Merritt W. F.), Canad J. Phys., 1955, **33**, № 2, 43—48 (англ.)

При помощи 4π-пропорционального счетчика, весового и масс-спектрометрического анализов установлено, что Cl^{36} имеет $T_{1/2}$ (3,08 ± 0,03)·10^5 лет. Л. Ш.

53564. **Распад Cr^{48}. Лисхаут, Гринберг, Кортс, У** (Decay of Cr^{48}. Lieshout R van, Greenberg D. H., Koerts L. A. Ch., Wu C. S.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 1, 223—226 (англ.)

При помощи люминесцентного γ-спектрометра и магнитного β-спектрометра исследовались γ-лучи Cr^{48}. Установлено, что Cr^{48} претерпевает электронный захват ($T_{1/2}$ 23 часа) и испускает γ-лучи с E 116 и 305 *кэв*, имеющие одинаковую интенсивность. Л. Ш.

53565. **γ-Излучение, сопровождающее распад As^{77}. Ланжевен** (Sur les rayonnements γ accompagnant la désintégration de As^{77}. Langevin H., m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 3, 238—240 (франц.)

При помощи двух люминесцентных γ-спектрометров, включенных на совпадения, исследовалось γ-излучение As^{77}. Получены значения E: 525, 245, 160, 86 *кэв*. Л. Ш.

53566. **Исследование излучения Rb^{86}. [Доклад на Совещании по спектроскопии. Февр. 1954 г.] Дмитриев А. Г., Зарубин П. П.** Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 5, 580—588

Изучен распад Rb^{86}, полученного облучением Rb тепловыми нейтронами. β-Спектр Rb^{86} изучен с помощью β-спектрометра с улучшенной фокусировкой (кэтрон). График Кюри β-спектра имеет пики, соответствующие запрещенным переходам (с изменением спина на 2). Полученный график Кюри переходит в разрешенный при умножении на $\alpha^{-1/2}$, где $\alpha \approx (E_{гр} - E)^2 + E^2 - 1$, причем зависимость $\alpha(Z)$ не учитывается; $E_{гр}$ 4,5 mc^2. Падение интенсивности β-спектра согласуется с $T_{1/2}$ 19 дней. Граничная энергия разрешенного графика Кюри найдена равной 1795 ± 15 *кэв*. Изучено также γ-излучение Rb^{86}. Приведена схема распада. Г. С.

53567. **Схема распада Rb^{83}. Перлман, Уэлкер** (Disintegration Scheme of Rb^{83}. Perlman M. L., Welker J. P.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 1, 81—82 (англ.)

Исследования показали, что Rb^{83} претерпевает электронный захват, в результате чего образуется ядро $_{36}Kr^{83}$ в возбужденном состоянии с E 0,525 *Мэв*. Приведена предполагаемая схема распада Rb^{83}. Л. Ш.

53568. **Уникальный запрещенный β-спектр первого порядка Sr^{89}. Бизи, Террани, Цаппа** (Unique first forbidden beta spectrum of Sr^{89}. Bisi A., Terrani S., Zappa L.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 6, 1297—1300 (англ.; рез. итал.)

В результате исследования β-спектра Sr^{89} с $T_{1/2}$ 50,4 дня при помощи магнитного β-спектрометра установлено, что $E = 1{,}462 \pm 0{,}005$ *Мэв*. Л. Ш.

53569. **Изучение изомерных пар Nb^{89m} и Nb^{89}. Мазар, Хайд, Левин, Кофстад** (Studies on the isomeric pair, Nb^{89m} and Nb^{89}. Mathur Hirdaya B., Hyde Earl K. Levine Charles A., Kofstad Per K.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 1, 117—120 (англ.)

У Nb^{89} наблюдена позитронная активность с E 2,85 *Мэв* и $T_{1/2}$ 1,9 часа. Для Nb^{89m} $T_{1/2}$ равен 2 часам. Л. Ш.

53570. **Радиоактивный распад Ru^{97}. Корк, Брайс, Шмид, Хелмер** (Radioactive decay of ruthenium-97. Cork J. M., Brice M. K., Schmid L. C., Helmer R. G.), Phys. Rev., 1955, **100**, №1, 188—190 (англ.)

Излучение Ru^{97} исследовалось при помощи магнитного и люминесцентного спектрометров. Показано, что $T_{1/2}$ активностей 216 и 325, 1 *кэв* $< 10^{-6}$ сек. $T_{1/2}$ линии 109,1 *кэв* того же порядка, что и для 325,1 *кэв*. Найденные отношения K/L захватов и сравнение эксперим. и теоретич. значений коэфф. конверсии указывают на следующие мультипольности переходов с E 109,1, 216,1 и 325 *кэв*: $E2$, $M1$ и $E2$ соответственно. Г. С.

53571. **Влияние электрического квадрупольного взаимодействия на угловую корреляцию последовательных ядерных излучений Cd^{111}. Альберс-Шёнберг, Гер, Шеррер** (Der Einfluss der elektrischen Quadrupolwechselwirkung auf die Richtungskorrelation sukzessiver Kernstrahlungen (Cd^{111}). Albers-Schönberg H., Heer E., Scherrer P.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 7, 637—666 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 35 назв. Р. Ф.

53572. **Распад Sm^{143}. Мирник, Атен** (Decay of samarium 143. Mirnik M., Aten A. H. W. Jr), Physica, 1956, **22**, № 1, 14—16 (англ.)

Установлено, что Sm^{143} имеет $T_{1/2}$ 8,3 мин. и обладает позитронной активностью с E 2,3 *Мэв*. γ-Лучей с $E > 0{,}15$ *Мэв* не обнаружено. Л. Ш.

53573. **Изучение распада Tl^{204}. Юаса, Лаберриг-Фролова, Фёвре** (Etude de la désintégration du $^{204}_{81}Tl$. Yuasa Tosiko, m-lle, Laberrigue-Frolow Jeanne, m-me, Feuvrais M. Louis), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 1, 39—47 (франц.)

Изучался распад Tl^{204}. Полученный на опыте β-спектр имеет $E_{гр}$ 765 ± 10 *кэв*. При построении графика Ферми был учтен запрещенный характер β-перехода. График Ферми, полученный в работе, указывает на то, что спектр Tl^{204} может быть разложен на две компоненты с граничными энергиями $E_{гр}$ 765 *кэв* и 400 *Мэв* и отношением интенсивностей $I_1 : I_2 \approx 20$. Сложный характер β-спектра указывает на наличие перехода на возбужденный уровень 365 *кэв* ядра Pb^{204}. Приведена схема распада. И. Б.

53574. **Свойства Em^{221}. Момьер, Хайд** (Properties of Em^{221}. Momyer F. F., Jr, Hyde E. K.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 136—138 (англ.)

Новый изотоп Em^{221} получен из р-ции скалывания при бомбардировке Th протонами с E 110 *Мэв*. Em^{221} распадается на 80% путем β-распада с $T_{1/2}$ 25 мин. в Fr^{221}. На 20% распад Em^{221} является α-распадом с E 6 *Мэв*, причем часть α-излучения приписана Er^{221}. Найден новый изотоп Po^{217} с $T_{1/2}$ 10 сек. и энергией распада 6,54 ± 0,02 *Мэв*. Установлен нижний предел для $T_{1/2}$ α-активности Ra^{225}, равный 500 лет. Измерение велось методом тлеющего разряда. Г. С.

53575. **β-Спектр RaE. Такебе, Накамура, Такетани** (β-Ray spectrum of RaE. Takebe Hisao, Nakamura Seitaro, Taketani Mitsuo), Progr. Theoret. Phys., 1955, **14**, № 4, 317—336 (англ.)

β-спектр RaE, имеющий большое значение в теории β-распада, может быть объяснен согласно теории Ферми в терминах скалярного и тензорного взаимодействий. В рассуждениях учитывается конечный радиус ядра. Г. С.

53576. β-Излучатель Np^{238}. I. β-Спектроскопия. Р а с м у с с е н, С л е т и с, П а с с е л л (Beta emitter Np^{238}. I. Beta spectroscory. R a s m u s s e n J. O., S l ä t i s H., P a s s e l l T. O.), Phys. Rev., 1955, 99, № 1, 42—47 (англ.)

β-Спектр Np^{238} исследовался при помощи нескольких β-спектрометров. Были получены новые конверсионные линии, соответствующие γ-лучам с E 942 и 927 *кэв*. Показано, что жесткая группа β-излучения с E 1,25 *Мэв* имеет разрешенную форму. Л. Ш.

53577. β-Излучатель Np^{238}. II. Люминесцентная спектроскопия и исследования методом совпадения. Р а с м у с с е н, С т и в е н с, С т р о м и н г е р, О с т р ё м (Beta emitter Np^{238}. II. Scinitillation spectroscopy and coincidence studies. R a s m u s s e n J. O., S t e p h e n s F. S., Jr , S t r o m i n g e r D., Å s t r ö m B.), Phys. Rev., 1955, 99, № 1, 47—55 (англ.)

При помощи люминесцентной спектроскопии определены относительные интенсивности γ-лучей. На основе измерений, а также результатов β-спектроскопич. измерений, проведенных в сообщении I, приводится схема уровней Pu^{238}. Найдено три уровня с $E \approx 1$ *Мэв*, два из которых принадлежат одному вращательному спектру. Максимум γ-спектра с E 1 *Мэв* имеет $T_{1/2}$ 2,04 дня. Приведены две схемы распада Np^{238}. Г. С.

53578. Измерение массы и возбужденных состояний F^{21}. Д ж а р м и (Mass measurement and excited states of F^{21}. J a r m i e N e l s o n), Phys Rev., 1955, 99, № 3, 1043—1044 (англ.)

Авторы исследовали р-цию F^{19} (t, α) O^{18}. Кроме α-частиц, были обнаружены 5 групп протонов. Измерение E_p в магнитном спектрометре указывает на то, что F^{21} имеет масс-дефект $6{,}125 \pm 0{,}030$ *Мэв*, а возбужденные состояния F^{21} имеют E 0,33, 1,11, 1,84 и 2,16 *Мэв*. F^{21} стабилен по отношению к испусканию тяжелых частиц. Оценки $T_{1/2}$ дают для F^{21} величину 100—200 сек. А. М.

53579 Д. Вероятность перехода J^{131} в Xe^{131m} с $T_{1/2}$ 12 дней и ожье-коэффициент ксенона. Х а р д е (Die Übergangswahrscheinlichkeit des Jod 131 zum 12 Tage-Xenon 131 m und der Augerkoeffizient des Xenon. H a r d e R u d o l f). Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1953, 37 Bl. Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 19, 1585 (нем.)

53580 Д. Радиохимическое исследование выходов распада в области возмущения оболочек и влияние заполненных оболочек на распад. П а п п а с (A radiochemical study of fission yields in the region of shell perturbations and the effect of closed shells in fission. P a p p a s A l e x i s C.), U. S. Atomic Energy Comm. Rpts, 1953, AECU-2806, 201 (англ.)

См. также: Ядерная аппаратура 54877. Радиоактивные изотопы 53858, 53864

АТОМ

53581. Численные методы и применение вычислительных машин в теории атомов. Д у г л а с (Numerical methods and automatic computing in atomic theory. D o u g l a s A. S.), Nature, 1953, 171, № 4359, 868—869 (англ.)

Отчет об обсуждении в Математической лаборатории Кэмбриджского университета путей применения машинной вычислительной техники при решении различных проблем атомной физики. Была сформулирована общая задача расчета многоэлектронной системы с указанием недостатков метода Слейтера — Фока и возможных путей их устранения. Сообщается о расчете (на электронной вычислительной машине) термов Si^{3+} с учетом поляризации замкнутых оболочек. На основании расчета дан эмпирич. метод учета этого эффекта для водородоподобных атомов и ионов. В настоящее время проводится проверка методов на Ca^{+}. Обсуждался путь решения двухэлектронной задачи, рассматривалась задача о столкновении двух и трех частиц. Намечены пути расчета сечений для упругих и неупругих соударений. Обсуждались также расчет собственных функций атомов вариационным методом, нахождение молекулярных собственных функций и ряд других вопросов. Р. Ф.

53582. Сравнение приближенных решений для свободных нейтральных атомов. Т и ц (Comparison of the approximate solutions for free neutral atoms. T i e t z T.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1167 (англ.)

Проведено сравнение различных приближенных решений ур-ния Томаса – Ферми для нейтр. атомов. Мерой точности приближенного решения считается численное значение вариационного интеграла $I(\Phi) = \int_0^\infty [(\Phi')^2 + {}^4/_5\Phi^{5/2}/x^{1/2}]\,dx$, приведенного ранее (РЖФиз. 1955, 8809), миним. значение которого $I = 1{,}3625$. Проварьировав $I(\Phi)$, можно получить ур-ние Томаса — Ферми. Показано, что решение $\Phi = 1/(1 + ax)^{\alpha}$, где $\alpha = 2$, 7/5, 9/5, является хорошим приближением. В заключение численные значения функции $\Phi_{(x)}$ сравниваются с табулированными приближенными решениями ур-ния Томаса — Ферми для свободных нейтр. атомов, полученных в работах (Bush, Caldwell, Phys. Rev. 1931, 38, 1898; Baker E., Phys. Rev., 1930, 36, 630; Sommerfeld A., Rend. reale acad. Naz. Lincei, 1932, 15, 788). Г. С.

53583. Применение теории возмущений Релея — Шредингера к атому водорода. В и г н е р (Application of the Rayleigh-Schrödinger perturbation theory to the hydrogen atom. W i g n e r E u g e n e P.), Phys. Rev., 1954, 94, № 1, 77—78 (англ.)

По методу теории возмущений автор рассматривает движение одного электрона в электростатич. поле ядра, считая «возмущением» весь электростатич. потенциал. Невозмущенные сферически симметричные функции суть $\psi_n = (\sin \alpha_n r)/C_n r$, где α_n определяется граничным условием на поверхности сферич. потенциальной ямы (при $r = R$). Поправка первого приближения к энергии электрона исчезает при $R \to \infty$. Второе приближение приводит к конечной, но численно неправильной энергии ионизации $-E$, зависящей от значения граничного параметра $\rho = \psi_n(R)/\psi_n'(R)$. Если ρ конечно и не зависит от R, то $-E = 0{,}1093\, e^4m/\hbar^2$; если ρ бесконечно, то $-E = 0{,}05 e^4m/\hbar^2$. Правильное значение: $-E = 0{,}5\, e^4m/\hbar^2$. Поправка первого приближения к энергии исчезает также для потенциалов r^{-n}, где $0 < n < 3$, но поправка второго приближения конечна только в случае $n = 1$: она исчезает при $n > 1$ и бесконечна при $n < 1$. Т. Р.

53584. Рассеяние быстрых нейтральных частиц. III. Аргон — аргон. А м д у р, М е й с о н (Scattering of high-velocity neutral particles. III. Argon-argon. A m d u r I., M a s o n E. A.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 4, 670—671 (англ.)

Методом, описанным ранее (Amdur. Click, Pearlman, Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 1948, 76, 101), определены эффективные сечения столкновений между атомами аргона для энергий 700—2100 *эв*. По этим данным определены параметры взаимодействия: $K = 1{,}50 \cdot 10^{-9}$ и $1{,}22 \cdot 10^{-9}$; $S = 8{,}48$ и 8,18 (соответственно по S_w и S_n). Энергия взаимодействия при средних значениях пара-

метров имеет вид $V = 1{,}36 \cdot 10^{-9}\ r^{-8{,}33}$ в области 2,2А $<$ $< r <$ 2,6А. При r 2,69 — 2,98А можно интерполировать результаты настоящей работы и данные, полученные по значениям сжимаемости и вязкости, в виде $V = 9{,}03 \cdot 10^{-10} r^{-7{,}87}$. Сообщение II, см. РЖХим, 1956, 49795. Л. В.

53585. Расчет вероятностей автоионизации. I. Методы возмущений с применением к автоионизации в гелии. II. Вариационный метод для переходов без излучений с применением к переходу $(2s)^{2\,1}S$ — $-(1sks)^1 S$ в гелии. Брансден, Далгарно (The calculation of auto-ionization probabilities. I. Perturbation methods with application to auto-ionization in helium II. A variational method for radiationless transitions with application to the $(2s)^{2\,1}S$ — $(1sks)^1S$-transition of helium. Bransdew B. H., Dalgarno A.), Proc. Phys. Soc., 1953, **A66**, № 10, 904—910; 911—920 (англ.)

I. Авторы приводят вариант улучшенной теории возмущений для временных процессов, согласно которому вероятность автоионизации (на атом в единицу времени) находится по ф-ле $\gamma = 2\pi \mid \int \psi_i^v V' \psi_j^v d\tau \mid^2$. Здесь V' — малое возмущение, определяемое по ф-ле $V' = [(E - H)\psi_i^v]$, где H — гамильтониан атома, ψ_i^v, ψ_j^v — вариационные волновые функции начального и конечного состояний, параметры которых определяются по минимуму собственных значений энергии рассматриваемых состояний. В качестве асимптот радиальных частей этих функций выбираются некоторые комбинации кулоновских волновых функций с данным e и энергией k^2 для электрона, соответствующим образом симметризованные. Расчеты проведены для 8 переходов атома гелия. Результаты в основном совпадают с предыдущими расчетами, за исключением перехода $(2s3s)^3S - (1sks)^3 S$ и $(2s2p)^3P - (1skp)^3P$. Попытка учесть поляризационные эффекты приводит к сложным ф-лам, однако, как показывает оценка, в большинстве случаев поправки пренебрежимо малы дл опытных вероятностей.

II. Рассматривается автоионизация двойного возбужденного состояния гелия. Процесс описывается волновой функцией $\Phi = \psi_i + c\psi_c + d\psi_f$, где ψ_c — антисимметричная волновая функция, описывающая возбужденное состояние атома, ψ_f — конечное состояние и ψ_i — некоторая функция, описывающая процесс образования возбужденного уровня. Вероятность перехода (на атом в единицу времени) $\gamma = [8\pi k/(2l+1)] \mid d/c \mid^2$ выражается через отношение c/d, которое вычисляется вариационным методом Швингера — Липпмана (Lippman B. A., Schwinger J., Phys. Rev., 1950, **79**, 469). При $\Phi \approx \psi_c$ (что эквивалентно борновскому приближению) полученные результаты совпадают с результатами теории возмущений в первом порядке (см. сообщение I). По порядку величин результаты этой и предыдущей работ совпадают. В заключение приводится идентификация линий гелия в УФ-области, проведенная с помощью автоионизационных процессов. А. З.

53586. Приближение Лайзера для расчета столкновений электронов с атомами. Эпик (The Layzer approximation for the treatment of collisions of electrons with atoms. Öpik U.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 5, 377—385 (англ.)

Критически разбирается видоизменение борновского приближения, предложенного для случая рассеяния медленных электронов Лайзером (Layzer D., Phys. Rev., 1951, **84**, №6, 1221—1225). Показано, что вывод ф-лы Лайзера с теоретич. точки зрения неудовлетворителен. Возможно, однако, несколько изменив эту ф-лу, рассматривать ее как эмпирическую. С этими оговорками вычислено сечение $1^2S - 2^2S$ возбуждения Н при энергиях электронов от 10,2 до 54 *эв*. Сравнение результатов с расчетами по вариационному методу и по методу Борна — Оппенгеймера (Erskine G. A., Massoy H. S. W., Proc. Roy. Soc., 1952, **A212**, 521) указывает на относительную пригодность метода Лайзера лишь при малых энергиях. Таким же образом получены сечения $1^1S - 2^1S$ и $1^1S - 2^3S$ возбуждений Не; согласие с приближением Борна — Оппенгеймера (РЖФиз, 1955, 1530) и с эксперим. данными (Maier-Leibnitz H., Z. Phys., 1935, **95**, 409) очень грубое. Асимптотич. поведение сечений $1^2S - 2^2S$ Н и $1^1S - 2^1S$ Не при больших скоростях (соответственно без учета обмена), вычисленное по методу Лайзера, совпадает с точностью до множителя с борновским приближением; это свидетельствует о возможности применения рассматриваемого метода к асимптотич. оценкам сечений $S - S$ возбуждений. Обсуждены возможности расчета $S - P$ возбуждений; получены с учетом обмена сечения $1^2S - 2^2S$ Н для столкновений с изменением спина атомного электрона и $1^1S - 2^3P$ Не. А. А.

53587. Ионизация электронами возбужденных 2s и 2p-состояний атомного водорода. Суон (The ionization by electrons of the excited 2s and 2p states of atomic hydrogen. Swan P.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 12, 1157—1160 (англ.)

Рассчитано поперечное сечение ионизации состояний Н 2s и 2p электронами с энергиями 5—100 *эв*. Расчет проведен по ф-лам Мотта—Месси (Mott N.F., Massey H. S. W., Theory of atomic collisions, 2 nd Ed. Oxford; Univ. Press, 1949, 235), Берхопа (Burhop E. H. S., Proc. Cambridge Philos Soc. 1940, **36**, 43) и Мандля (Mandl F., A. E. R. E. Report, T/R 1006. London; H. M. Stationery Office, 1952), причем налетающий электрон описывался плоской волной, а эмиттируемый — кулоновской волновой функцией. Сравнение с классич. результатами (Томсон) показывает, что сечения ионизации возбужденных состояний значительно превосходят классич. за исключением состояний 2p ($m = \pm 1$). Последнее, по мнению автора, носит случайный характер. Большие сечения ионизации автор объясняет (аналогично упругим) большой протяженностью потенциала взаимодействия налетающих электронов с возбужденным атомом. Результаты для энергий < 20 *эв* сомнительны, поскольку для них теория возмущений не верна. А. З.

53588. Энергетические уровни XII. Накви, Талвар (Energy levels of PXII. Naqvi Ali, Talwar S. P.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A 21**, № 4, 238—240 (англ.)

Двумя методами из закономерностей изоэлектронного ряда Be I, экстраполяцией данных на P XII найдено, что величины интервалов $^3P_2 - {}^3P_1$ и $^3P_1 - {}^3P_0$ равны соответственно 7310 и 3350 *см*$^{-1}$. Эти значения сильно отличаются от значений для этих интервалов, данных Робинсоном (работа не опубликована; данные Робинсона приведены в работе Moore Charlottee E. Atomic Energy Levels. Vol 1, Circular № 467, Washington D. C., National Bureau of Standards, 1949). Н. Я.

53589. Соотношения интенсивностей в высокочастотных спектрах возбужденных атомов, измеренных методом двойного резонанса. Крюгер (Intensitätsverhältnisse in den mit der Doppelresonanzmethode gemessenen Hochfrequenzspektren angeregter Atome. Krüger H.), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 43—48 (нем.)

Оценена деполяризация флуоресцентного излучения атома Cs в возбужденном состоянии $^2P_{3/2}$, обусловленная магнитными высокочастотными резонансными переходами в возбужденном состоянии. Для расчета вводится фиктивное слабое постоянное магнитное поле, напряженность которого параллельна электрич. век-

тору линейно поляризованного света, возбуждающего атом Cs до состояния $^2P_{3/2}$. Если поле достаточно слабое, так что зеемановское расщепление уровней мало, сравнительно со сверхтонким расщеплением, то введение такого поля не изменяет величину анизотропии флуоресценции. Рассматриваются π- и σ-переходы при наличии фиктивного магнитного поля, причем учитывается, что линейно поляризованное излучение возбуждает только π-переходы. С помощью известных вероятностей перехода между зеемановскими термами основного и возбужденного состояния подсчитаны числа заполнения всех подуровней возбужденного состояния, характеризующихся квантовыми числами F и m_F. Рассчитаны вероятности переходов между подуровнями при воздействии высокочастотного магнитного поля. Метод позволяет рассчитать интенсивность спектра, полученного методом двойного резонанса. Т. Б.

53590. **Об условиях применимости закона Кирхгофа к излучению плазмы газового разряда. Мандельштам С. Л., Суходрев Н. К.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 11—14

Теоретически показано, что отношение излучательной и поглощательной способности плазмы, не находящейся в состоянии термодинамич. равновесия, а также отношение излучения и поглощения слоя конечной толщины, равно интенсивности излучения черного тела, находящегося при $T = T_{эл}$, для данной частоты, если выполняются следующие условия: а) для линий — больцмановское распределение атомов по возбужденным уровням с $T = T_{эл}$; б) для непрерывного спектра, обусловленного свободно-свободными переходами,— максвелловское распределение электронов по скоростям с $T = T_{эл}$; в) для непрерывного спектра, обусловленного свободно-связанными переходами, необходимо выполнение а), б) и ф-лы Саха с $T = T_{эл}$. Все эти условия обычно реализуются в плазме дуги, искры и в некоторых типах разряда пониженного давления. Н. П.

53591. **Положительный столб дугового разряда при большой и малой силе тока. Кинг** (The positive column of high-and low-current arcs. King L. A.), Appl. Scient. Res., 1955, **B5**, № 1—4, 189—195 (англ.)

При увеличении силы тока в дуговом разряде наблюдается стягивание положительного столба и внезапное образование высокотемпературной внутренней зоны. Ток, при котором наблюдается этот переход, различен для различных газов и составляет для CO_2 0,1, для O_2 0,5, для H_2 1,0, для N_2 50 *а*. Это явление связано с процессами диссоциации молекул. Показано, что этот переход для дуги в азоте имеет место при силе тока около 50 *а* и сопровождается скачком т-ры во внутренней зоне с 7500° до 9500°. Измерено радиальное распределение т-ры и проведено сравнение с результатами расчета, основанного на решении ур-ния энергетич. баланса. Совпадение достигается при D (N_2) = 9,76 *эв*. Дальнейшее увеличение силы тока сначала сопровождается повышением т-ры во внутренней зоне. Затем внутренняя зона начинает расширяться до тех пор, пока не заполнит весь столб. Это имеет место при силе тока около 600 *а*. При этом т-ра на оси составляет ~14 000°. С дальнейшим увеличением силы тока возникает вторая внутренняя зона, подобная первой, а т-ра на оси повышается до 20 000°. Н. П.

53592. **Влияние физико-химического состояния элемента на его оптический спектр: случай ферросилиция и ферробора. Трише, Симон** (Influence de l'état physicochimique d'un élément sur son spectre optique: Cas du ferrosilicium et du ferrobore. Triché Henri, Simon Josette m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 21, 2064—2066 (франц.)

В предыдущих работах (Triché H., Compt. rend. 1950, **230**, 1659; РЖХим, 1955, 18093) было показано, что относительная интенсивность линий железа зависит от состава электродов (железо, сульфид и карбид железа) и от газа, заполняющего разрядный промежуток (CO, SO_2, H_2). В данной работе делается предположение, что в искровом разряде Тесла в-во электродов поступает в разрядный промежуток в результате катодного распыления, т. е. в результате бомбардировки электродов ионами газа. Поэтому при одном и том же газе, заполняющем разрядный промежуток, и при одной и той же мощности разряда кол-во паров железа, а следовательно, и относительная интенсивность его дуговых и искровых линий будут зависеть от способности электродов к катодному распылению. Для обоснования этого предположения авторы провели сравнение спектров разряда между электродами из чистого железа, из ферросилиция и из ферробора. Оказалось, что в двух последних случаях дуговые линии железа изучались с относительно большей интенсивностью, чем искровые, что указывает на увеличение конц-ии паров железа в разрядном промежутке. Авторы находят подтверждение этому выводу, привлекая известные из литературы данные об исследовании с помощью электронного микроскопа поверхности сплавов железа при катодном распылении. Н. П.

53593. **К вопросу о структуре рентгеновских недиаграммных линий $K\beta_\eta$ элементов Cr — Zn. Савада, Цуцуми, Сираива, Обаси** (On the structure of the X-ray non-diagram lines $K\beta_\eta$ for elements from Cr (24) to Zn (30). Sawada Masao, Tsutsumi Kenjiro, Shiraiwa Toshio, Obashi Masayoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, № **10**, № 8, 647—650 (англ.)

Работа выполнена на рентгеновском спектрографе с фокусировкой по Кошуа во втором порядке отражения от плоскости (100) кварца. Диаметр фокального круга 20 *см*. Дисперсия ~20 *X/мм*. Применялась ионная рентгеновская трубка. Анодный ток 10 *ма* при напряжении 15—20 *кв*. Регистрация спектра — фотографич. Время экспозиции 10—20 часов. Приведены длины волн линий $K\beta_\eta$ и $K\beta_l$ элементов Cr — Zn. Недиаграммная линия $K\beta_\eta$ у элементов Cr — Zn расщеплена на две составляющие. Отношение их интенсивностей к $K\alpha_1$ линии порядка 10^{-4}. Более длинноволновая составляющая названа $K\beta_l$. Возникновение этих двух линий объясняется согласно Савада (Sawada M., Kyoto Coll. Sci, Mem., 1932, **A15**, 43) переходами $KL_{II} - L_I M_I$ и $KL_{III} - L_I M_I$ соответственно линиям $K\beta_\eta$ и $K\beta_l$. Подсчет ν/R для этих переходов в предположении, что энергия L-уровня атома с отсутствующим K-электроном равна энергии L-уровня атома с порядковым номером, на единицу большим, показывает хорошее совпадение с наблюдавшимися значениями ν/R для линий. В. С.

53594. **Выход флуоресценции для L-уровней висмута. Росс, Кокран, Хьюз, Фетер** (The fluorescence yields of the L levels of bismuth. Ross M. A. S., Cochran A. J., Hughes J., Feather N.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 7, 612—624 (англ.)

Из эксперим. данных различных авторов вычислена вероятность радиационных и нерадиационных переходов для группы L-уровней висмута. Приводятся ур-ния, связывающие экспериментально измеряемые величины с искомыми вероятностями. Учитываются нерадиационные переходы между L-уровнями. Авторы отмечают неточность величин отдачи флуоресценции, приведенных в работе Кинси (Kinsey B. B., Canad. J. Res. 1948, **26**, 404) и приводят свои данные для радиационных

переходов $0{,}12 \pm 0{,}01$, $0{,}32 \pm 0{,}04$, $0{,}40 \pm 0{,}05$ для L_I-, L_{II}-, L_{III}-уровней соответственно, а также для нерадиационных переходов для тех же уровней $0{,}11 \pm 0{,}03$, $0{,}62 \pm 0{,}14$, $0{,}60 \pm 0{,}05$ за исключением переходов $L_I \to L_{II}$, $L_I \to L_{III}$ и $L_{II} \to L_{III}$, для которых получены следующие данные: $0{,}19 \pm 0{,}05$, $0{,}58 \pm 0{,}05$, $0{,}06 \pm 0{,}14$ соответственно. В. С.

53595. **Электронное возбуждение состояния L_{III} в элементах с конфигурацией $5d$. Шварц, Рогоза** (Electronic excitation of the L_{III} state of $5d$ elements. Schwarz G., Rogosa G. L.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 1, 88—89 (англ.)

Исследована зависимость электронного возбуждения состояния L_{III} от энергии для Ta, W, Pt (конфигурация $5d$). Структура аналогична возбуждению K-состояния в конфигурации $3d$, исследованному авторами ранее (Rogosa G. L., Schwarz G., Phys. Rev., 1950, **78**, 373). А. З.

53596. **Расчет изотопического смещения в спектре гелия. Стоун** (Calculation of isotope shifts in the spectrum of helium. Stone A. P.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 12, 1152—1156 (англ.)

Произведен расчет специфич. массового эффекта для состояний 2^1S, 2^3S гелия, причем соответствующий ему член в гамильтониане p_1p_2/M рассматривается как возмущение. В расчете использованы волновые функции Хюллероса и Ундгейма (Hylleraas E. A., Undheim B., Z. Phys., 1930, **65**, 759) и Хуана (Huang S.-S., Astrophys. J., 1948, **108**, 354); и учтено взаимодействие конфигураций. Это взаимодействие особенно существенно для низких уровней, а для основного состояния оно целиком обусловливает рассматриваемый эффект. Результаты укладываются в эксперим. данные с учетом ошибок последних. Исключение представляет расчет для синглетного состояния по функциям Хуана, однако эти функции дают лучшие результаты для триплетного состояния. А. З.

См. также: 53471, 53472, 53545

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

53597. **Использование приближенных выражений для интеграла притяжения к ядрам в квантовой механике молекул. Баркер, Эйринг** (Use of nuclear attraction integral approximations in molecular quantum mechanics. Barker Roland S., Eyring Henry), J. Chem. phys., 1954, **22**, № 7, 1182—1188 (англ.)

На примере молекулы H_3 рассмотрены приближенные методы вычисления многоцентровых интегралов, соответствующих притяжению к ядрам. Приводятся два приближенных метода: Руденберга — Малликена (Р — М), близкий к методу вычисления интегралов отталкивания электронов (РЖХим, 1956, 38630), и метод наивысшего заряда (РЖХим, 1954, 15936)(НЗ). Метод Р — М позволяет свести трехцентровые интегралы притяжения к ядрам к двухцентровым одноэлектронным кулоновским интегралам притяжения и двухцентровым интегралам перекрывания $I_{AB} = \int \chi_A \chi_B d\tau_1$, $K_{A,BC} = \int (1/r_A) \chi_B(1)\, \chi_C(1)\, d\tau_1 \approx {}^1/_2\, I_{BC} \{G_{A,B^2} + G_{A,C^2}\}$; $G_{A,B^2} = \int (1/r_A)\, \chi_B(1)\, \chi_B(1)\, d\tau_1$, где χ_A, χ_B, χ_C — атомные орбиты. Обменные интегралы $I_{A,AB}$ во многих случаях вычисляются непосредственно. Для $1s$-орбит ($A(1) = (Z^3/\pi)^{1/2} \exp[-Z_r A_1]$) $I_{A,AB} = Z(2R+1)\exp(-ZR)$; $G_{A,B^2} = (1/R)[1 - \exp(-2Z_B R)(Z_B R + 1)]$; $G_{A,A^2} = Z_A$, где $Z = Z_A = Z_B$ — эффективные заряды. Проводится сравнение точных и приближенных значений интегралов притяжения для случаев равных и смешанных (неравных) эффективных зарядов $Z_A = Z_B$ и $Z_A \neq Z_B$. Интегралы при смешанных эффективных зарядах вычисляются методом НЗ при наличии соответствующих интегралов для случая равных орбитальных зарядов. Согласно методу НЗ заряды, входящие в интегралы, приравниваются к «наивысшему» заряду, наиболее влияющему на величину интеграла. Для энергетич. расчетов H_3 применяется метод, использованный ранее (Wang S. C., Phys. Rev., 1928, **31**, 579) для H_2. В пробные собственные функции эффективный заряд входит как параметр. Если заряды электронных орбит, составляющие молекулярную функцию, равны, то решается вариационная задача нахождения «наилучшего» Z. Интегралы, заданные волновыми функциями, включающими эффективный заряд, отличаются от соответствующих интегралов, вычисленных с помощью функций Гайтлера — Лондона, постоянным скалярным множителем. В случае неравных Z вычисление ряда интегралов сложно даже при использовании численных методов. Комбинируя точные и приближенные методы, можно лег ко подобрать параметрич. значения конфигурационных и орбитальных составляющих эффективных зарядов. Энергия связи H_3 находится с помощью ковалентной структурной функции молекулы для смешанного орбитального заряда. Матричные коэфф. типа $abc|\,H\,|\,acb$, где a, b, c — атомные орбиты, входящие в детерминанты Слейтера, выражаются через вычисленные выше интегралы. Расчетная энергия связи 72,7 *ккал/мол.* ближе к эксперим. значению 103 *ккал/моль*, чем энергии, полученные другими приближенными методами. Пробные расчеты, проведенные для H_2, также дают хорошее совпадение с точными данными. Г. С.

53598. **Связь между электронными и ядерными движениями в молекулах. У Да-ю, Бхатия** (On the coupling between electronic and nuclear motions in molecules. Wu Ta-You, Bhatia A. B.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 48—52 (англ.)

При вычислении энергий молекул обычно пренебрегают энергией $E^{(c)}$ взаимодействия между движениями электронов и ядер. Однако $E^{(c)}$ одного порядка с энергией W ван-дер-ваальсовского притяжения и при вычислении W величиной $E^{(c)}$ пренебрегать нельзя. $E^{(c)}$ зависит от координат ядер X и для n-го электронного состояния определяется ф-лой: $E_n^{(c)}(X) = -\Sigma_i (\hbar^2/2M_i) \times \int \Phi_n^*(x, X)\, \Delta_{X_i} \Phi_n(x, X)\, dx$ (1), M_i — массы ядер, Φ_n — электронная функция при фиксированных ядрах, Δ_{X_i} — оператор Лапласа, X — электронная координата. Вычисление (1) выполнено для молекул H_2^+ и H_2. Для состояния $1s\sigma\Sigma H_2^+$ электронная функция $\Phi = \exp(-\lambda\xi/2) + [\exp(\mu\eta/2) + \exp(-\mu\eta/2)]$, где ξ, η — эллиптич. координаты и λ, μ — вариационные параметры. В целях упрощения полагают $\lambda = \mu$ и определяют λ из решения вариационной задачи при фиксированных ядрах. Подстановка Φ в (1) позволяет найти $\Delta E = E^{(c)}(R) - E^{(c)}(\infty)$. Эта разность положительна и асимптотически убывает с увеличением R. Таким образом, учет взаимодействия влечет за собой появление некоторой энергии отталкивания, составляющей $\sim 1 \cdot 10^{-15}$ *эрг/моль* при $R \sim 5a$ (a — боровский радиус). Далее к $E^{c}(R)$ прибавляется поправка $E^{(c)}(R)'$, обусловленная эффектом поляризации и вычисляемая по ф-лам теории возмущений. При $R = 5a$ $E^{(c)}(R)' = 0{,}06 \cdot 10^{-15}$ *эрг/моль*. Для состояний $^1\Sigma$, $^3\Sigma$ H_2 вычисление $E^{(c)}(R)$ выполне-

но с помощью функции Ванга: $\Phi = N[\exp(-\alpha(r_{1A} + r_{2B})/a) \pm \exp(-\alpha(r_{1B} + r_{2A})/a)]$, где N — нормирующий множитель, α — вариационный параметр, и затем снова вводится поправка на поляризацию. При $R \to \infty$ и $R \to 0$, $E^{(c)}(R)$принимает вид обычных поправок на учет движения ядра в атоме. Важной особенностью энергии отталкивания ΔE является ее возрастание с уменьшением массы атомов Этим объясняется меньшая стабильность молекулы He_2^3 по сравнению с He_2^4. М. К.

53599. Основное состояние иона гидрида гелия. Э в е т т (Ground state of the helium-hydride ion. E v e t t A r t h u r A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 150—152 (англ.)

Энергия иона $(HeH)^+$ вычисляется вариационным методом с волновой функцией $\Psi = \Sigma_i c_i \psi_i$, $\psi_i = \exp \times \times [-1{,}375(\xi_1 + \xi_2)][\xi_1^{m_i} \xi_2^{n_i} \eta_1^{j_i} \eta_2^{k_i} \rho^{p_i} + \xi_1^{n_i} \xi_2^{m_i} \eta_1^{k_i} \eta_2^{j_i} \times \rho^{p_i}]$, где ξ_k и η_k — эллиптич. координаты k-го электрона, а $\rho = 2r_{12}/R$, r_{12} — расстояние между электронами, R — межъядерное расстояние. В сумме $\Sigma c_i \psi_i$ бралось 20 и 23 члена с различными комбинациями чисел $mnjkp$. Для 20-членной функции коэфф. c_i табулированы для $R = 1{,}4$ и 1,44 ат. ед. Энергия диссоциации $(HeH)^+$ получена вычитанием из энергии связи иона энергии атома He, а не асимптотич. значения энергии связи при $R \to \infty$. Результаты вычисления показывают весьма значительный вклад в Ψ тех конфигураций, которые ранее не включались в волновую функцию (Toh S., Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1940, **22**, 119). Энергия $(HeH)^+$ аппроксимируется кривой Морзе с равновесным расстоянием $R_0 = 1{,}432\,a_0$ и частотой 3600 *см*$^{-1}$. Глубина ямы, вычисленная с 23-членной функцией, равна 1,90 *эв*, энергия диссоциации (за вычетом нулевой энергии) 1,68 *эв*. Второй корень векового ур-ния для 20-членной функции дает приближенно энергию возбужденного состояния системы $(HeH)^{+*}$. При бесконечном расстоянии получается ион гелия и водорода. Энергия $(HeH)^{+*}$ в возбужденном состоянии $^1\Sigma^+$ при $R = 1{,}4\,a_0$ на 19 *эв* выше энергии при бесконечном расстоянии, что соответствует сильному отталкиванию. Е. Н.

53600. Замечания о методе молекулярных орбит. Л а ф о р г (Remarques sur la méthode des orbitales moléculaires. L a f o r g u e A l e x a n d r e), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 17, 997—999 (франц.)

Краткое сообщение о некоторых выводах исследования оснований и значения выбора коэффициентов в методе ЛКАО. Исследование опирается на метод диаграмм в смысле, определенном ранее (C. r. Acad. sci., 1952, **235**, 1299; РЖХим, 1954, 15937). Д. Б.

53601. Метод определения электронных формул органических соединений. II. К л е м е н т (Methode zur Bestimmung der Elektronenformel organischer Verbindungen. II. K l e m e n t O.), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 3, 691—701 (нем.)

Метод вычисления индексов атомов и связей, описанный в сообщении I (Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1368), обобщается для случая систем из многовалентных атомов. Для молекул с π-электронами вычисляемые электронные ф-лы учитывают как π-, так и σ-электроны. Методом Гейтлера — Румера (сообщение I, а также Heitler W., Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung. Handbuch der Radiologie. Bd. 6/2, 2 Aufl. 1934), исходя из волновых функций (ВФ) атомов вида

$$u_j(1, 2, \ldots, n_j) = (1/\sqrt{n_j!}) \begin{vmatrix} v_{j_1}(1) \, v_{j_1}(2) \ldots v_{j_1}(n_j) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ v_{jn_j}(1) \, v_{jn_j}(2) \ldots v_{jn_j}(n_j) \end{vmatrix},$$

где v_{jq} — ортонормированные одноэлектронные ВФ валентных электронов j-го атома, определяют сначала функции ψ_i ($i = 1, 2, \ldots, k$), соответствующие валентным схемам, а затем находят приближенную ВФ молекулы в виде $\psi = \Sigma_i c_i \psi_i$. Вводя в выражении трехмерного распределения электронной плотности $\rho(\overline{r}) = \Sigma_s d\tau_s \int \psi^2 d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{s-1} d\tau_{s+1} \ldots d\tau_n$ (суммирование по всем n валентным электронам) некоторые допущения, упрощающие вид $\rho(\overline{r})$ (S — состояния атомов, равенство друг другу всех обменных членов в выражении ψ^2 для каждой пары атомов, пренебрежение величинами v_{jq}^2 всюду, кроме достаточно малой области вблизи j-го ядра), интегрируют по всему трехмерному пространству. Суммируя все члены, получаемые интегрированием слагаемых из $\rho(\overline{r})$, содержащих различные v_{jq}^2 при заданном значении j, находят индекс j-го атома. Суммируя все члены, получаемые интегрированием слагаемых из $\rho(\overline{r})$, содержащих различные произведения $v_{jq} v_{lr}$ ($q = 1, 2, \ldots n_j$; $r = 1, 2, \ldots n_l$) при заданных значениях j и l, находят индекс связи между j-м и l-м атомами. Д. Б.

53602. Анализ электронной плотности, вычисленной с волновыми функциями метода МО—ЛКАО. I.—; II. Плотности перекрывания, порядки связей и энергии ковалентных связей. М а л л и к е н (Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I.—; II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. M u l l i k e n R. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1833—1840; 1841—1846 (англ.)

I. С накоплением результатов расчетов, выполненных по методу самосогласованных МО, возрастает потребность в наглядной интерпретации распределения электронной плотности в молекуле. Автор излагает два возможных способа разбиения суммарной электронной плотности на составляющие части: 1) метод точных заселенностей и 2) метод грубых заселенностей. В 1) если c_{ir_k} есть коэфф. при r-й орбите k-го атома в выражении для i-й МО, то величины $n(i; r_k) = N(i)\,c_{ir_k}^2$; $n(r_h) = \Sigma_i n\,(i; r_k)$; $n(k) = \Sigma_r n(r_k)$ называются частичной, неполной и полной электронной заселенностью k-го атома ($N(i)$ — число электронов на i-ой МО). Величины $n(i; r_k, s_l) = 2N(i)\,c_{ir_k} c_{is_l} S_{r_k s_l}$; $n(r_k, s_l) = \Sigma_i n(i; r_k, s_l)$; $n(k,l) = \Sigma_{r,s} n(r_k, s_l)$; $n(i) = \Sigma_{r_k s_l} n(i; r_k, s_l)$ называются частичной и неполными плотностями перекрывания, соответствующими различным степеням и способам разбиения полной плотности перекрывания $n = \Sigma_i n(i)$ на отдельные слагаемые. Метод 2 исходит из разбиения полной электронной плотности на части, каждая из которых относится к определенному атому (плотности перекрывания здесь отсутствуют). Величина $N(i; r_k) = N(i)\,c_{ir_k}(c_{ir_k} + \Sigma_{l \neq k} c_{is_l} s_{r_k s_l})$ называется частичной грубой заселенностью r-ой орбиты k-го атома в i-й мол. орбите; $N(i; k) = \Sigma_r N(i; r_k)$ есть неполная грубая заселенность k-го атома в i-ой МО; $N(k) = \Sigma_i N(i; k)$ — полная грубая заселенность k-го атома. Если электронное состояние молекулы описывается одноконфигурационной волновой функцией, то все (и точные и грубые) заселенности, определяемые в виде сумм по всем занятым МО, инварианты по отношению к ортогональному преобразованию последних. Грубый заряд $Q(r_k)$ r-й орбиты k-го атома и грубый заряд k-го атома $Q(k)$ определяются равенствами $Q(r_k) = N_0(r_k) - N(r_k)$; $Q(k) = N_0(k) - N(k)$, где индекс «0» относится к ос-

новному состоянию свободного нейтрального атома k. Величины $Q(r_k)$ характеризуют эффективное изменение конфигурации атома k по сравнению со свободным нейтральным атомом, вызванное вхождением атома в состав молекулы. Если $Q(k) = 0$, то изменение конфигурации можно представить в виде чисел переноса заряда (amounts of promotion) между орбитами атома k. На основе изложенного произведен анализ электронной плотности в молекулах CO и H_2O, исходя из волновых функций, найденных по методу самосогласованных молекулярных орбит. Число переноса заряда $s \to p$ для атома O в CO равно 0,14e; в H_2O 0,15e; для атома C в CO 0,50e. Для атома N в N_2 это число составляет 0,26e. Наиболее легко ионизируемая МО в CO на 94% (исходя из грубой заселенности атома) локализована у атома C; эти электроны ответственны за электронодонорные свойства CO.

II. Плотность перекрывания, определенная ранее (см. сообщение I), является более гибкой мерой некулоновской части энергии ковалентной связи, чем порядки связей. Полагая интеграл β пропорциональным соответствующему интегралу неортогональности S и среднему значению потенциала ионизации I рассматриваемых атомов, автор получил простую полуэмпирическую ф-лу, выражающую ковалентную «резонансную» энергию взаимодействия атомов k и l $\Omega(k, l)$ через соответствующую плотность перекрывания электронных облаков: $\Omega(k, l) = A_\sigma \Sigma_\sigma \Omega(r_k, s_l) + A_\pi \Sigma_\pi \Omega(r_k, s_l)$. Первое суммирование производится по парам атомных орбит, образующим связи σ-типа, второе — по парам атомных орбит, образующих связи π-типа, A_σ и A_π — эмпирич. параметры; $A_\pi > A_\sigma$. Вклады отдельных пар атомных орбит в Ω равны $\Omega(r_k, s_l) = A_\tau \overline{I}_{rs} n(r_k, s_l) = A_\tau \overline{I}_{rs} \Sigma_i n(i, r_k, s_l)$, A_τ — эмпирич. параметр; определение плотностей n см. сообщение I. Полученная автором полуэмпирич. ф-ла проиллюстрирована на примере молекул H_2, CO и H_2O. В заключительной части работы дается обзор и критика методов определения порядков связей, исходя из волновых функций типа МО-ЛКАО. Т. Р.

53603. Электронная структура и электронные спектры этиленоподобных молекул. Парр, Паризер (On the electronic structure and electronic spectra of ethylene — like molecules. Parr Robert G., Pariser Rudolph), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 711—725 (англ.)

На основе полуэмпирич. модификации метода АСМО ЛКАО производится анализ соотношений, существующих между параметрами электронной структуры этиленоподобных молекул (этилен, пропилен, формальдегид). Выведены аналитич. выражения для энергий электронного возбуждения, интенсивностей переходов, энергий дополнительного ионного резонанса и дипольных моментов, включающие разность эффективных электроотрицательностей $Y = Y_a - Y_b$ атомов a и b, образующих π-связь. Эффективная электроотрицательность атома a определяется как $Y_a = {}^1/_2 (I_a + A_a) + \Sigma'_{s \neq g}(s; aa)$, где I_a — энергия ионизации атома a в валентном состоянии; A_a — сродство к электрону; $\Sigma'_{s \neq a}(s; aa)$ — сумма интегралов проникновения, характеризующих полное притяжение валентного электрона атома a всеми другими атомами s молекулы. Если величина Y мала, дипольный момент π-электронов μ_π пропорционален Y, а энергия ионного резонанса Δ пропорциональна Y^2. Множитель пропорциональности, вычисленный теоретически, согласуется по величине с найденным из опыта. В приближении нулевого перекрывания произведены расчеты электронного спектра, силовых констант крутильных колебаний, потенциала ионизации и электронного сродства молекулы этилена. Результаты, найденные в указанном приближении, для энергий возбуждения корректируются путем добавления к интегралу (aa, aa) и вычитания из интеграла (aa, bb) величины ${}^1/_2 S^2 [(aa, aa) - (aa, bb)]$ (РЖХим, 1955, 1687). Исправленные значения энергий электронных переходов в *эв* равны $E_V - E_N = 7{,}60$, $E_T - E_N = 5{,}64$, $E_Z - E_N = 13{,}31$. Дана схема для учета индуктивных и мезомерных эффектов в замещ. этиленоподобных молекулах. Теория применяется также для расчета дипольного момента π-электронов формальдегида. Произведена попытка формального применения упомянутой полуэмпирич. теории к расчетам молекул с двухэлектронной σ-связью. В качестве примера рассмотрена молекула H_2. Показано, что соотношения, связывающие Y, μ и Δ водородоподобной молекулы, переходят в известные эмпирич. ф-лы Паулинга. Расчеты энергии связи, потенциала ионизации и энергий электронных переходов, основанные на методе авторов, сравниваются с аналогичным неэмпирич. расчетом молекулы H_2. Результаты обоих расчетов плохо согласуются с экспериментом. Включение в полуэмпирич. расчет поправки по методу «атомов в молекулах» (Moffitt W., Proc. Roy. Soc. (London), 1951, **A210**, 246) и использование приближенных ф-л Малликена улучшает вычисляемые значения энергии связи и величину синглет-триплетного разделения, но энергии переходов $E_V - E_N$, $E_T - E_N$ оказываются слишком высокими. Попытка дальнейшего улучшения результатов путем эмпирич. подбора значений интегралов взаимодействия с «остовом» не имела успеха. М. А.

53604. Изучение бутадиена по методу атомов в молекулах. Пульман, Берто (L'étude du butadiène par la méthode des «atomes dans les molécules». Pullman Alberte, Berthod Hélène), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 10, 771—774 (франц.)

Предыдущий расчет электронной структуры и спектра *транс*-бутадиена (РЖХим, 1955, 33808), выполненный по методу АСМО ЛКАО с самосогласованием, дополнен путем включения поправки Моффита (Moffitt W., Proc. Roy. Soc., 1951, **A210**, 224, 245; РЖХим, 1955, 36632). В результате включения этой поправки энергия всех электронных конфигураций понижается. Понижение триплетных термов, в среднем, меньше, чем синглетных. Величина синглет-триплетного разделения ${}^1B_u$ и ${}^3B_u$, равная приблизительно 1 *эв*, становится приемлемой. Исправленное значение энергии перехода $N \to V_1$ в *эв* ($E_{N \to V_1} = 5{,}7$) удовлетворительно согласуется с опытом ($E_{N \to V_1} = 5{,}9$); значение энергии перехода $N \to V_2$ остается завышенным (до включения поправки Моффита $E_{N \to V_2} = 10{,}1$; после $E_{V \to N_2} = 8{,}4$; опыт $E_{N \to V_2} = 7{,}1$). После внесения поправки по методу «атомов в молекулах» рассматривается взаимодействие конфигураций. Коэфф. наложения конфигураций оценивались по приближенной ф-ле Бриллюэна. На величину энергии перехода $N \to V_1$ конфигурационное взаимодействие почти не влияет; новое значение энергии перехода $N \to V_2$ ($E_{N \to V_2} = 6{,}4$) ближе к экспериментальному. Для теор. оценки интенсивности поглощения при переходе $N \to V_1$ вычислены силы осцилляторов f_l и f_v с матричными элементами операторов длины или скорости соответственно. Расчет дает $f_l = 1{,}06$, $f_v = 0{,}64$ (опыт $f = 0{,}53$). Значение f_v лучше согласуется с опытом. Распределение зарядов π-электронов у атомов, найденное с учетом поправки Моффита и конфигурационного взаимодействия ($q_1 = 0{,}938$,

$q_2 = 1{,}062$), приводит к слишком высокой полярности молекул. По мнению авторов, это обусловлено некоторой переоценкой ионных членов в волновой функции.
М. А.

53605. Полная π-электронная трактовка иона и радикала аллила. Лефковиц, Фейн, Матсен (Complete π-electron treatment of allyl radical and allyl ion. Lefkovits H. C., Fain Janice, Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1690—1692 (англ.)

В приближении валентных схем с учетом всех ковалентных и ионных структур произведен расчет энергии E_{C_3} трех π-электронов радикала аллила и энергии $E_{C_3^+}$ двух π-электронов иона аллила. Отдельные электронные конфигурации представлены линейными комбинациями определителей Слейтера, построенных из атомных p-орбит и спиновых функций α, β. Коэфф. наложения конфигураций определяются вариационным методом из требования минимума энергии π-электронов. Для энергии основного состояния $^2A_2$ радикала найдено $E_{C_3} = 3W_{2p} - 28{,}963$ *эв*. При учете только ковалентных структур $C = C - C$ и $C - C = C$ энергия повышается всего лишь на 0,2 *эв*. Основному состоянию $^1B_1$ иона отвечает энергия $E_{C_3^+} = 2W_{2p} - 30{,}471$ *эв*. Довольно заметный вклад вносят энергетически невыгодные структуры $C - C^+ - C$ и $C^+ - C^- - C^+$. «Вертикальная» энергия ионизации радикала аллила равна $I = E_{C_3^+} - E_{C_3} = -W_{2p} - 1{,}508$ *эв*. Если принять известное для метильного радикала значение $-W_{2p} = 9{,}95$ *эв*, то получится $I = 8{,}44$ *эв*. Это удовлетворительно согласуется с масс-спектрометрическим значением $I = 8{,}16$ *эв* (РЖХим 1955, 31003). Выигрыш энергии делокализации двойной связи в ионе приблизительно на 1,5 *эв* больше, чем в радикале. При расчете интегралов использованы полученные ранее значения (Parr, Craig, Ross, J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1561). Интегралы (ab, bc) и (ac, bb) вычислялись по приближенному методу (Craig D. P., Proc. Roy. Soc., 1950, **A202**, 499).
М. А.

53606. Теоретическое исследование циклооктатетраена. Шисс, Пюльман (Recherches théoriques sur le cyclooctatetraene. Schiess P., Pullman A., m-me), J. chim. phys. et phys.-chim., biol,. 1956, **53**, № 1, 101—105 (франц.)

Полуэмпирическая модификация АСМО (РЖХим, 1954, 12388; 1955, 83) применяется для расчета энергий электронных переходов и энергий сопряжения в молекуле циклооктатетраена (**I**). В согласии с эксперим. данными принимается форма «ванны» с симметрией D_{2d}, межатомные расстояния считаются равными $C - C$ 1,462; $C = C$ 1,334; $C - H$ 1,089 А. Углы между связями $C = C - H$ 118°, 3; $C - C = C$ 126°,4. Резонансные интегралы, равные $J_{1,2} = -2{,}701$ *эв*; $J_{2,3} = -1{,}112$ *эв*, вычисляются по ф-ле, предложенной в цитированной выше работе. Кулоновские интегралы (pp, qq) в интервале межатомных расстояний $0 \leqslant r \leqslant 2{,}408$ А определялись по спектральным данным для бензола; при $r > 2{,}408$ А брались теоретич. значения (pp, qq). Найдены следующие молекулярные орбиты основного состояния: $[A_1]\ \varphi_1 = 0{,}353553\ (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6 + \chi_7 + \chi_8)$; $[E]\ \varphi_2 = 0{,}278234\ (\chi_1 + r\chi_2 + r\chi_3 + \chi_4 - \chi_5 - r\chi_6 - r\chi_7 - \chi_8)$; $[E]\ \varphi_3 = 0{,}278234\ (r\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - r\chi_4 - r\chi_5 - \chi_6 + \chi_7 + r\chi_8)$; $[B_2]\ \varphi_4 = 0{,}353553\ (\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 + \chi_6 - \chi_7 - \chi_8)$; $[B_1]\ \varphi_5 = 0{,}353553\ (\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 - \chi_6 - \chi_7 + \chi_8)$; $[E]\ \varphi_6 = 0{,}278234\ (\chi_1 - r\chi_2 + r\chi_3 - \chi_4 - \chi_5 + r\chi_6 - r\chi_7 + \chi_8)$; $[E]\ \varphi_7 = 0{,}278234\ (r\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + r\chi_4 - r\chi_5 + \chi_6 + \chi_7 - r\chi_8)$; $[A_2]\ \varphi_8 = 0{,}353553\ (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6 + \chi_7 - \chi_8)$; (в квадратных скобках — неприводимые представления группы симметрии D_{2d}; $r = 1{,}49311$). Вычислялась разность между энергией основного состояния **I** и энергией системы с 4 локализованными двойными связями, называемая энергией «вертикального резонанса». В указанную разность введены поправки на «энергии сжатия и растяжения» связей. Определенная таким образом «энергия термич. резонанса» по порядку величины (3,0 *ккал*) соответствует экспериментально найденной. Включение конфигурационного взаимодействия мало сказывается на положении синглетных уровней энергии. Теоретич. энергии переходов (в *эв*) $^1A_1 \rightarrow A_2$ (4,47) и $^1A_1 \rightarrow E$ (6,12) хорошо согласуются с эксперим. (4,42 и 6,2). Отмечается, что проведенный расчет правильно передает и батохромное смещение полосы поглощения **I** по сравнению с бензолом, и значительное уменьшение энергии сопряжения.
М. А.

53607. Теоретическое исследование конденсированных ароматических соединений. Паунц, Беренц (Theoretical examination of condensed aromatic compounds. Paunсz R., Berencz F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1954, **4**, 2—4,333—344 (англ.; рез. русс., нем.)

При помощи обычного метода МО вычислены длины связей и индексы свободной валентности, дибенз-[a, c]-трифенилена, трибенз-[a, cd, e]-пирена, фенантро-[1,10,9, 8-$fghij$]-перилена, дибенз-[bc, ef]-коронена, тетрабенз-[bc, gh, kl,pr]-нафтацена, дибенз-[gh, kl]-антро-[$prsabc$]-нафтацена, 1,12-бензперилена, трибенз-[cd, ghi, lm]-перилена, трибенз-[a, i, l]-пирена и дибенз-[bc, kl)-коронена. У первых пяти соединений наиболее реакционноспособными положениями для гомолитич. р-ций должны быть мезоатомы. Присоединение дополнительного бензольного кольца вызывает изменения в непосредственной близости от присоединенного кольца, тогда как остальная часть молекулы остается неизменной. Вычислены энергетич. уровни перечисленных соединений, а также овалена и коронена по ф-ле $E = E_0 + [x/(1 + Sx)] \times (\beta - S\alpha)$, $(\beta - S\alpha)$ принималось равным 3,3 *эв*, x — корень векового ур-ния для соответствующего соединения. На основе теории групп установлена разрешенность или запрет соответствующего перехода и его поляризация. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с опытом.
Э. Б.

53608. Об электронной структуре нитробензола. Симонетта, Вачаго (Sulla struttura electtronica del nitrobenzolo. Simonetta M., Vaciago A.), Nuovo cimento, 1954, **11**, № 6, 596—606 (итал.)

Методом МО в приближении ЛКАО произведен расчет энергии резонанса (58,3 *ккал/моль*), энергии первого электронного перехода — 1,7880 β, дипольного момента π-электронов (0,90 D), распределения электронной плотности, порядков связей и индексов свободных валентностей (см. рис.) различных центров нитробензола. Необходимые в расчете значения кулоновских и обменных интегралов определялись эмпирич. методом (Jaffé, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 279; 1952, **20**, 778). Получено $\alpha_O = 1\beta$, $\alpha_N = 0{,}5\beta$, $\gamma_{NO} = 1{,}0\beta$ и $\gamma_{NC} = 0{,}5\ \beta$. Вычисленные значения перечисленных величин хорошо согласуются с эксперим. данными. С последними согласуются также полученные результаты, оценки энергии активации р-ций с нуклеофильным, электрофильным и радикальным маханизмами для разных углеродных центров в бензольном кольце. Подтверждено ранее предложенное Броуном правило «непересекаемости» (Brown R. D., Quart. rev., 1952, **6**, 63).
В. А.

53609. Полуколичественная оценка резонансного интеграла и интеграла перекрывания орбит связи C—N

в *симм*-триазине. Басу (Semiquantitative evaluation of resonance integral and overlap integral for C — N bond in *S*-triazine. Basu Sadhan), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 3, 177—180 (англ.)

По методу МО найдено выражение для разности энергии первых двух уровней *симм*-триазина: $E_2 - E_1 = \{\beta^* [4 + (\delta/\beta^*)^2 - 4\delta \cdot S^*/\beta]^{1/2}\}/(1 - S^*)$, где δ — разность кулоновских интегралов атомов азота и углерода, β^* — резонансный интеграл связи C — N, S^* — интеграл перекрывания $2p_\pi$-орбит соседних атомов N и C. При подстановке в интеграл S^* вместо $2p_\pi$-орбит функций Слейтера и при длине связей C — C и C — N 1,41 A получается значение $S^* = 0,235$. Величина $E_2 - E_1$ по спектроскопич. данным (Halverson F., Hirst R. C., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 711) равна 5,29 *эв*. Тогда при условии, что $\delta = \beta^*$, для β^* получается величина 2,01 *эв*. Эта величина на 0,3 *эв* ниже δ, вычисленного Малликеном для азота в боразоле, а β^* и S^* немного ниже соответствующих величин для бензола, полученных идентичным методом (— 2,30 и —0,25 *эв*). Э. Б.

53610. Квантовомеханический расчет реакционной способности азолов и азинов. Басу (Quantum mechanical calculation on the reactivity of azoles and azines. Basu Sadhan), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 3, 173—174 (англ.)

Методом МО вычислено распределение плотности π-электронов (ЭП) в азолах и азинах. Кулоновский интеграл α считался равным α_0 для атомов C, связанных друг с другом; для атомов C, связанных с N, $\alpha = \alpha_0 + 0,25\ \beta$, для атомов азота $\alpha = \alpha_0 + 2\ \beta$, где β — резонансный интеграл связи C — C; резонансные интегралы всех связей считались равными β. Найдено: пиразол 1 1,570, 2 1,570, 3 0,792, 4 1,036, 5 0,792; имидазол 1 1,462, 2 0,866, 3 1,462, 4 1,084, 5 1,084; 1, 2, 3-триазол 1 1,406, 2 1,356, 3 1,406, 4 0,846, 5 0,846; 1, 2, 4-триазол 1 1,490, 2 1,490, 3 0,744, 4 1,410, 5 0,744; тетразол 1 1,356, 2 1,280, 3 1,280, 4 1,356, 5 0,715; пентазол 1, 2, 3, 4, 5 1,20; пиримидин 1 0,30, 2 1,54, 3 0,89, 4 0,64, 5 0,89, 6 1,54; пиридазин 1 1,48, 2 0,66, 3 0,72, 4 0,72, 5 0,66, 6 1,48; пиразин 1, 3, 4 и 6 0,74, 2 и 5 1,44; цианидин 1, 3 и 5 1,44, 2, 4 и 6 0,48; триазин 1 1,26, 2 1,34, 3 0,64, 4 0,68, 5 0,64, 6 1,34; тетразин 1 и 4 0,78, 2, 3, 5 и 6 1,06. Наиболее реакционноспособны положение 4 пиразола и 4 и 5 имидазола. Низкие значения ЭП атомов C в 1, 2, 3-триазоле объясняют трудность р-ции замещения. Если бы существовал пентазол, он был бы очень инертен. Низкие ЭП у атомов C азинов объясняют трудность галогенирования, нитрования и сульфирования. Э. Б.

53611. Связь атома водорода в $Co(CO)_4H$. Эджелл, Галлуп (The bonding of the hydrogen atom in $Co(CO)_4H$. Edgell Walter F., Gallup Gordon), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 5762—5763 (англ.)

Методом МО вычислены связывающие и разрыхляющие орбиты, соответствующие связи H в $Co(CO)_4H$. Для двух связывающих орбит получены выражения $\Psi_I = 0,612\Phi_H + 0,416\Phi_C + 0,396\Phi_O + 0,005\Phi_{Co}$ и $\Psi_{II} = 0,625\Phi_H + 0,005\Phi_C - 1,000\Phi_O - 0,001\Phi_{Co}$, где в качестве Φ_H и Φ_{Co} взяты $1s$- и $3d_{z_2}$-орбиты водорода и кобальта, а $\Phi_C = (1/\sqrt{3})\{P_C(1) + P_C(2) + P_C(3)\}$ и $\Phi_O = 1/\sqrt{3}\{P_O(1) + P_O(2) + P_O(3)\}$ в соответствии с моделью C_{3v}. Полученные результаты показывают, что водород в $Co(CO)_4H$ связан в основном с CO и очень слабо с кобальтом, и несет значительный избыток отрицательного заряда (0,6 электрона). В. А.

53612. Некоторые полуэмпирические квантово-механические вычисления для аммиака и диимина. Уэланд, Чжень (Some semiempirical quantum-mechanical calculations for ammonia and diimide. Wheland G. W., Chen P. S. K.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 67—70 (англ.)

Сравнивается потенциальный барьер инверсии NH_3 и *син-анти*-превращения изогнутой молекулы NH = NH. Для вычисления применяется метод МО, которые строятся в виде ЛКАО из АО $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ атома N (s, x, y, z) и $1s$-орбит атома H (в NH_3 a, b, c). Поскольку потенциалы ионизации N и H близки, принято $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha_{aa} = \alpha$; резонансные интегралы $\gamma_i = kS_{ij}$; S_{ij} вычислено по таблицам (Mulliken, Rieke, Orloff, Orloff, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1248); взаимодействием H пренебрегают. При таких предположениях вековой детерминант расщепляется на два ур-ния второй степени и одно — третьей. Энергия молекулы равна удвоенной энергии первых четырех орбит. Неизвестные параметры α, k и $\delta_{ss} = (\alpha_{ss} - \alpha)/k$ находятся из энергии активации инверсии NH_3 (6 *ккал/моль*) и условия минимума энергии при $\theta = 68°$ (θ — угол между связью NH и осью симметрии). С найденными значениями параметров вычисляется энергия активации *син*-анти-превращения плоской нелинейной молекулы HN = NH с расстояниями NN = 1,23 A и NH = 1,014 A. Поскольку взаимодействие атомов H не учитывается, обе формы диимина имеют одинаковую энергию. Стабильной форме молекулы диимина должен соответствовать ∠ NNH 100°. Энергия линейной молекулы на 106 *ккал/моль* больше изогнутой. При плоской переходной форме, в которой один угол NNH равен 180°, а другой может принимать любое значение, энергия активации составляет 33 *ккал/моль* (второй угол NNH 76°). Ближайшим аналогом диимина является азобензол, для которого энергия активации при внутренней конверсии равна 23 *ккал/моль*. Работа качественно объясняет тот факт, что молекулы, в которых атомы азота образуют двойные и ординарные связи, более стабильны в стереохим. отношении, чем молекулы, содержащие атомы азота с ординарными связями. Е. Н.

53613. Расчет спектра поглощения тетрафенилпорфина методом молекулярных орбит. Басу (MO calculation on the absorption spectra of tetraphenyl porphine. Basu Sadhan), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 4, 259—262 (англ.)

Методом МО — ЛКАО (РЖХим, 1955, 42349) вычислены энергетич. уровни тетрафенилпорфина. Кулоновский интеграл α считался одинаковым для всех атомов C (α_0), для атомов азота $\alpha = \alpha_0 + 2\beta$, где β — резонансный интеграл связи C — C, резонансные интегралы всех связей считались равными β ($\beta = 23\,000$ *см*$^{-1}$). Получены следующие значения величины $(E - \alpha_0)/\beta$, где E — энергия уровня: — 3,25 (E_g); — 2,70 (E_g); — 2,33 (A_{2u}); — 2,00 (B_{2u}); — 1,98 (B_{1u}); — 1,80 (B_{2u}); — 1,18 (B_{1u}); — 1,00 (E_g); — 1,00 (A_{2u}); — 0,75 (E_g); — 0,61 (A_{2u}); — 0,60 (B_{2u}); — 0,55 (E_g); 0,00 (A_{2u}); 0,31 (E_g); 0,40 (B_{2u}); 0,90 (A_{2u}); 0,95 (E_g); 0,98 (B_{2u}); 1,00 (E_g) 4-кратно вырожден; 1,00 (A_{1u}); 1,00 (B_{1u}); 1,10 (E_g); 1,20 (E_g); 1,61 (A_{1u}); 1,65 (B_{1u}); 1,71 (B_{2u}); 2,00 (A_{2u}); 2,13 (A_{2u}); 2,25 (B_{2u}). В скобках обозначены представления группы D_{4h}, соответствующие данному уровню. Нижние 25 уровней заполнены. С учетом правил отбора группы D_{4h} вычислены следующие $\lambda_{макс}$ (в A, в скобках опытные значения): 6521 (6500); 6210 (6100); 5434 (5500); 4223 (5200); 3344 (—). Расхождение при малых λ объясняется необходимостью учета взаимо-

действия конфигураций для высоких энергетич. уровней. Э. Б.

53614. Исследование систем с сопряженными двойными связями. X. Связь между уровнем энергии заместителя и направлением миграции электронов в монозамещенных бензола. **Нагакура, Танака** (共軛二重結合系の研究. 第10報. ベンゼン置換體の電子移動の方向と置換基のエネルギー準位との關係について. 長倉三郎, 田仲二朗), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 331—337 (япон.)

На основе имеющихся в литературе эксперим. данных о потенциалах ионизации и о спектрах поглощения определены высшие занятые (H_B, H_S) и низшие незанятые уровни энергии (V_B, V_S) бензола (B) и заместителей (S). Простым методом ЛКАО произведен расчет основного (W_n) и первого возбужденного (W_e) π-электронного состояния монозамещенных бензола. Использованы эмпирич. значения H_B, H_S, V_B, V_S. Учтено взаимодействие только двух ближайших друг к другу занятых и незанятых уровней бензола и заместителя: для мета-ориентирующих заместителей учтены уровни H_B и V_S, а для орто- и пара-ориентантов — уровни H_S и V_B. В результате расчета объяснено направление сдвига π-электронов в монозамещенных бензола как для мета-, так и для орто- и пара-ориентирующих заместителей. Произведен также расчет увеличения потенциала ионизации монозамещенных бензола с мета-ориентирующими заместителями по сравнению с потенциалом ионизации бензола. Указано, что полосы поглощения в области 230—250 $m\mu$ в спектрах монозамещенных бензола соответствуют переходам $W_n \rightarrow W_e$ (связанным с переходом π-электрона от бензольного кольца к мета-ориентирующему заместителю или от орто- и пара-ориентирующего заместителя к бензольному кольцу). Сообщение IX, РЖХим, 1955, 39511. Т. Р.

53615. Структура спектров поглощения солей никеля в растворе. **Лакруа** (Structure du spectre d'absorption des sels de nickel en solution. **Lacroix Roger**), Arch. sci., 1955, **8**, № 3, 317—320 (франц.)

Методом теории возмущения рассчитаны уровни энергий триплетных термов конфигурации $3d^8Ni^{2+}$ в комплексном ионе $[Ni(H_2O)_6]^{3+}$. Разница $C\Delta$ между уровнями $^3F - ^3P$ свободного иона определялась по ранее выведенным соотношениям $3d^8(^3F - ^3P) = 3d^84s(^2F - ^2P)$; $3d^8(^3F - ^3P) = 3d^84s(^4F - ^4P)$ и $3d^8(^3F - ^3P) = 3d^84p\,[(^1/_4)(^4F + 3^1G) - ^1/_3(^4S + 2^4P)]$, связывающим величину $C\Delta$ с переходами в ионе Ni^+ (Кондон, Шортли. Теория атомных спектров. Изд-во ин. лит. 1949). Найдено для $C\Delta$ соответственно 15 000, 15 600 и 14 850 *см*$^{-1}$ (в расчете использовано среднее значение $\sim$ 15 000 *см*$^{-1}$). Значение параметра C, характеризующего влияние аддендов в комплексном ионе, определялось из условия наилучшего согласия с эксперим. данными. При $C = 830$ *см*$^{-1}$ энергии переходов $^3F(\Gamma_2) - ^3F(\Gamma_5)$, $^3F(\Gamma_2) - ^3F(\Gamma_4)$ и $^3F(\Gamma_2) - ^3P(\Gamma_4)$ равны соответственно 8300, 14 000 и 25 500 *мм*$^{-1}$, что находится в очень хорошем согласии с эксперим. значениями соответственно 8300, 14 600 и 24 700 *см*$^{-1}$. В. А.

53616. Структура спектров поглощения солей трехвалентного ванадия в растворах. **Лакруа** (Structure du spectre d'absorption des sels de vanadium trivalent en solution. **Lacroix Roger**), Arch. sci., 1955, 8, № 3, 321—322 (франц.)

Методом, предложенным ранее (см. пред. реф.), вычислены уровни энергии V^{3+} в комплексном ионе $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Значение параметра $C\Delta = ^3F - ^3P$, определенное из данных по эмиссионным спектрам, в этом случае оказалось равным $\sim$ 12 900 *см*$^{-1}$. При $C = 1800$ для энергий переходов $^3F(\Gamma_4) - ^3F(\Gamma_5)$, $^3F(\Gamma_4) - ^3P(\Gamma_4)$ и $^3F(\Gamma_4) - ^3F(\Gamma_2)$ получены значения соответственно 16 400, 27 700 и 34 400 *см*$^{-1}$, согласующиеся с эксперим. данными, известными для первых двух переходов: 17 200 и 25 000 *см*$^{-1}$ (Furman S. C., Garner C. S., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **75**, 1785). В. А.

53617. Потеря энергии положительными ионами при однократном рассеянии в газе на малые углы. **Федоренко Н. В.**, Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 11, 1942—1949

С помощью специально разработанной методики измерений с использованием двойной масс-спектрометрической установки определены величины потери энергии ΔT при однократном рассеянии ионов с начальной энергией T_0 от 5 до 20 *кэв* для углов отклонения θ от 0° до 6° в He, Ne, Ar, Kr и N_2. Определение ΔT при рассеянии ионов Ar^+ и J^+ без изменения заряда показывает, что в этом случае рассеяние не является чисто упругим, столкновения ионов и атомов, вероятно, сопровождаются перекрытием электронных оболочек с оптич. возбуждением и ионизацией атома газа. ΔT при рассеянии ионов Ar^+ с обдиркой ($Ar^+ \rightarrow Ar^{2+}$) также возрастает при увеличении θ и сопровождается дополнительным возбуждением электронных оболочек сталкивающихся частиц, достигающим нескольких десятков *эв*. А. З.

53618. Ионизация и диссоциация нитропарафинов под действием электронного удара. **Коллен** (Ionisation et dissociation des nitroparaffines par impact electronique. **Collin Jacques**), Bull. Soc. roy. sci Liège, 1954, **23**, № 6-7-8, 195—200 (франц.)

Получены масс-спектры CH_3NO_2 (**I**), $C_2H_5NO_2$ (**II**), *н*-$C_3H_7NO_2$ (**III**), $(CH_3)_2CHNO_2$ (**IV**) и определены потенциалы появления (ПП) ионов. Из ПП иона NO_2^+ при потенциале ионизации (ПИ) NO_2 11 *эв* найдены энергии диссоциации (D) связи C — N: в **I** и **II** 2,7 *эв*; в **III** 2,6; **IV** 2,5. Определен ПИ CH_3NO_2 12,0 $\pm$ 0,2 *эв*. Из ПА иона O^+ найдены D связи NO = O в **I** и **II** 2,35 *эв*. М. Д.

53619. Напряженность циклов в лактамах по данным теплот сгорания. **Качинская О. Н.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 235—236

Предложен способ вычисления напряженности циклов в лактамах. Отличие от опубликованного ранее метода (РЖХим, 1956, 12110) состоит в том, что для расчета теплоты сгорания гипотетич. ненапряженного цикла используется инкремент теплот сгорания группы — CH_2 — не из алканов, а из циклогексана. При т-ре 75° напряженность циклов в жидких лактамах составляет (в *ккал/моль*): γ-бутиролактам 2,2, δ-валеролактам 3,4; ε-капролактам 5,4 и ζ-энантолактам 7,2. В. К.

53620. Полярографическое поведение дизамещенных бензолов: связь потенциалов полуволн с электронными плотностями и энергиями активации при электрофильном замещении. **Гергели, Айрдейл** (Polarographic behaviour of disubstituted benzenes: relation of $E_{1/2}$ s to electron densities and activation energies for electrophilic substitution. **Gergely E., Iredale T.**), J. Chem. Soc., 1953, Oct., 3226—3232 (англ.)

При одинаковых условиях определены потенциалы полуволн ($E_{1/2}$) восстановления орто-, мета- и пара-изомеров дизамещенных бензола, $RC_6H_4R_1$ при R = NO_2, R_1 = H, CH_3, J, Br, Cl, OH, NH_2, C_6H_5, CHO, $CO_2C_2H_5$, CO_2H; при R = CHO R_1 = H, CH_3, J, Br, Cl, OCH_3, OH, NH_2; при R = J, R_1 = H, CH_3, OH, C_6H_5, J, Br, Cl, NH_2, а также 3-иодфенила, 3-иодпиридина и 4-иодпиридина. Измерения проводились в водн. $N(C_2H_5)_4Br$ и

в р-рах с рН 1,73, 2,25 и 3,16. Значения $E_{1/2}$ орто-, мета- и пара-изомеров сопоставлялись с электронными плотностями (Q) и энергиями активации замещения водорода кольца у атома С в соответствующем данному изомеру положении. Рассмотрены случаи, когда первый заместитель (не восстанавливающийся или восстанавливающийся при более отрицательном потенциале, чем второй) вызывает чисто индукционный (I), анионоидный ($-E$) и катионоидный ($+E$) эффекты. Установлено, что, как правило, для всех соединений чем выше выход изомера при вступлении 2-й группы в кольцо, тем отрицательнее его $E_{1/2}$. При I-действии (группа CH_3) $-E_{1/2}$ растет в ряду: незамещ. $<$ *м* $<$ *п* $<$ *о*. Исключение представляет *о*-$C_6H_4CH_3CHO$, низкий $E_{1/2}$ которого объясняется влиянием водородной связи. В случае $-E$-эффекта (вызываемого галоидами, NH_2, OH, C_6H_5) значения $-E_{1/2}$ увеличиваются в последовательности: *о* $<$ *м* $<$ *п*. Вследствие водородной связи $E_{1/2}$ *о*-нитро- и *о*-иодфенола положительнее соответствующих мета-изомеров. В порядке влияния на $E_{1/2}$ группы по электроотрицательности располагаются в ряд: $NH_2 < OH < OCH_3 < C_6H_5 < Cl < Br < J$. $+E$-заместители дезактивируют кольцо и $-E_{1/2}$ в их присутствии возрастает в ряду *п* $<$ *о* $<$ *м* $<$ незамещ., однако для нитробензойных к-т и их этиловых эфиров последовательность другая: *п* $<$ *м* $<$ *о* $<$ незамещ. Снижение $E_{1/2}$ замещающими группами возрастает в последовательности: $CO_2H < CO_2C_2H_5 < CHO < NO_2$. Приняв, что разность $\Delta E_{1/2}$ между изомером и монопроизводным отвечает ΔQ — разности электронных плотностей (Ploquin, Mem. Soc. Chim. France, 1948, 640) у соответствующего атома С этих молекул, авторы по величинам $\Delta E_{1/2}$ двух изомеров находят 2 коэфф. ур-ния, связывающего $\Delta E_{1/2}$ с ΔQ, из которого затем находят $E_{1/2}$ третьего изомера. Для заместителей с I и $+E$-влиянием найденные таким образом $E_{1/2}$ согласуются с опытными; для $-E$-влияния совпадения не получено. Для изомерных подпроизводных пиридина $-E_{1/2}$ возрастают в последовательности при положениях иода $4 < 3 < 2$. Авторы полагают, что если бы удалось непосредственно ввести иод в пиридин, то образовывался бы преимущественно 2-изомер. С. М.

53621. **О структуре рентгеновского K_β-спектра серы.** **Феслер, Шмид** (Über die Struktur des Röntgen-$K\beta$-Spektrums von Schwefel. Faessler A., Schmid E. D.), Z. Phys., 1954, **138**, № 1, 71—79 (нем.)

Исследован рентгеновский $K\beta$-спектр серы в ромбич. сере CaS, SrS, α-MnS, K_2SO_4 и $CaSO_4$. Спектр, обусловленный переходами валентных электронов, в случае серы и сульфидов состоит из одной широкой полосы, в случае сульфатов — из очень резкой линии. Изменение $K\beta$-спектра при изменении характера связей нельзя объяснить только смещением линий, как в случае K α-дублета. М. Д.

53622. **Экспериментальное изучение интенсивностей полос в первой положительной системе N_2. III. Количественная обработка визуальных определений. Николс** (An experimental study of band intensities in the first positive system of N_2. III. Quantitative treatment of eye estimates. Nicholls R. W.), Canad J. Phys., 1954, **32**, № 11, 722—725 (англ.)

С целью выяснения возможности получения колич. сведений о молекулярных константах из данных визуальной оценки интенсивностей рассмотрена зависимость электронного переходного момента $R_e(r)$ от межъядерного расстояния r на примере первой положительной системы N_2. Взятые из литературных источников данные визуальных определений интенсивностей приводят к прямолинейной зависимости $R_e(r)=\text{const}\exp(-2{,}7\,r)$, что в основном согласуется с аналогичной зависимостью, полученной из точного измерения интенсивностей для этой системы (Сообщение II см. РЖХим, 1955, 54408). А. З.

53623. **Неупругие столкновения и кажущееся изменение относительных вероятностей электронных переходов: случай чистого азота. Шрам, Эрман, Лунт** (Chocs superélastiques et probabilités apparentes de transitions électroniques; cas de l'azote pur. Schram Hervé, Herman Louis, Lunt Robert W.), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 623—625 (франц.)

Исследовалась относительная интенсивность полос 2-й положительной системы азота $C^3\Pi_u \to \beta^3\Pi_g$ (I_{CB}) и системы Вегарда — Каплана $A^3\Sigma_u^+ \to X^1\Sigma_g^+$ (I_{AX}) в положительном столбе тлеющего разряда при давлении в несколько *мм* рт. ст. и при изменении конц-ии электронов от $1\cdot10^8$ до $1{,}5\cdot10^9$ *см*$^{-3}$. Интенсивность полос обеих систем с ростом конц-ии электронов растет медленнее, чем линейно. При этом отношение интенсивностей $\rho = I_{CB}/I_{AX}$ падает. Отклонение I_{CB} и I_{AX} от линейного роста авторы объясняют дезактивацией молекул в состоянии $C^3\Pi_u$ при столкновениях с атомами азота $N_2(C^3\Pi_u) + N(^4S) \to N_2(B^3\Pi_g) + N(^2P)$ и дезактивацией состояния $A^3\Sigma_u^+$ при столкновениях с нормальными молекулами N_2 и N_2^+. Н. П.

53624. **Излучение и рекомбинация двух тел в броме. Палмер** (Emission and two-body recombination in bromine. Palmer Howard B.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2449 (англ.)

Наблюдалось излучение брома, нагретого до 1400—2500° К ударной волной. Исследовались области 3650, 4390 и 5950А. Излучение представляет собой непрерывный спектр и возбуждается, по мнению автора, рекомбинациями при столкновениях двух атомов Br. Для трех спектральных интервалов вычислены энергии активации — соответственно 29,1; 17,7 и 0,85 *ккал/моль*. Л. В.

53625. **Возмущение в ближней ультрафиолетовой системе полос ($D - X$) моносульфида кремния. Нильхеден** (The perturbations in the near ultra-violet band-system ($D - X$) of silicon monosulphide. Nilheden Göte), Arkiv fys., 1956, **10**, № 1, 19—36 (англ.)

Вращательный анализ ближней УФ-системы полос $D^1\Pi - X^1\Sigma^+$ моносульфида кремния расширен до высоких колебательных уровней. Впервые анализированы полосы 7,0; 8,0; 8,1; 8,2; 9,1; 9,2; 10,1; 10,2. Заново анализированы с целью обнаружения возмущений уровня D полосы 2,0; 3,0; 4,0; 4,1; 5,0; 5,1; 6,0; 6,1 и 7,1. Исследованные возмущения происходят вследствие взаимодействия трех электронных состояний: $^3\Sigma^-$, $^1\Pi$ или $^1\Delta$ и $^1\Sigma^-$. Для $^1\Pi$- или $^1\Delta$-состояния дана нумерация ν, для двух остальных состояний такой нумерации дать не удается. Для $^3\Sigma^-$-состояния найдено: $B_{e+\nu} = 0{,}221_6 - 0{,}002_9 v$, $\omega_e' \geqslant 407_2$, $x_e\omega_e' = 1{,}7_7$; для $^1\Pi$ или $^1\Delta$: $B_{\nu'} = 0{,}226_9 - 0{,}002_8\ (v' + 1/2)$; $\omega_e' = 439_9$, $x_e'\omega_e' = 3{,}9_7$; для $^1\Sigma^-$: $B_{i+\nu} = 0{,}213_3 - 0{,}001_8\nu$, $\omega_e' = 404_9$, $x_e\omega_e' = 1{,}1_8$. Повидимому, имеется четвертое возмущающее состояние. В. Д.-К.

53626. **Спектр молекулы Si_2. Дуглас** (The spectrum of the Si_2 molecule. Douglas A. E.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 12, 801—810 (англ.)

Исследован спектр излучения Si_2 в разрядной трубке с Al-электродами, через которую сначала при неболь-

шом давлении протекал SiH_4, а затем впускался Xe с небольшой примесью водорода. Спектр Si_2 наблюдался при малой плотности разрядного тока и состоял из двух систем. Первая является системой полос $^3\Pi-^3\Pi$, оттененных в красную сторону с головами при 3489, 3556, 3626 и 3696 А. Вторая простирается от видимой до ближней УФ-области и предположительно относится к переходу $^3\Sigma - ^3\Sigma$. Из вращательного анализа найдены постоянные молекулы Si_2:

Состояние	T_0	ω_e	$\omega_e x_e$	A	B_e	α	r_e
$L^3\Pi_u$	$E+28059{,}1$	—	—	−16,5	0,2370	—	2,255
$H^3\Sigma_u^-$	24075,70	271,32	1,99	—	0,1699	0,00135	2,663
$D^3\Pi_g$	E	547,94	2,43	−71,6	0,2596	0,00155	2,155
$X^3\Sigma_g^-$	0	506,72	1,97	—	0,2376	0,00135	2,252

В. Д-К.

53627. **Спектры галогенидов марганца в зелено-голубой части спектра.** Х е й с (The spectra of the manganese halides in the blue — green. H a y e s W.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 12, 1097—1106 (англ.)

Сфотографированы спектры излучения MnBr, MnCl и MnF в области 4750—5200 А, возбужденные в разрядной трубке с полым катодом. Спектр каждой из исследованных молекул состоит из двух систем, одна из которых приписана переходу $\Pi - \Sigma$. Вторая система MnCl может быть также приписана переходу $\Pi - \Sigma$. Предполагается, что вторая система MnF принадлежит переходу типа $0^{\pm} - \Sigma$, а вторая система MnBr — типа $0^{\pm}-1$. Отчетливо наблюдался изотопич. эффект в случае MnBr и MnCl. Приводятся колебательные постоянные. В. Д-К.

53628. **Вращательный анализ синглетной системы окиси циркония.** О к е р л и н д (Die Rotationsanalyse des Singulett — Systems B des Zirkoniumoxyds. Å k e r l i n d Lars), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 5, 103 (нем.)

Проанализированы полосы 0,0 и 1,0, каждая из которых имеет одну R - и одну P - ветвь. Найдены постоянные B_0'', B_v', D_0'' и D_v'. М. Д.

53629. **Колебательный анализ полос TaO.** П р е м а с в а р у п (Vibrational analysis of the tantalum oxide bands. P r e m a s w a r u p D.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 3, 109—120 (англ.)

Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 45272). М. Д.

53630. **Предварительные результаты исследования фотоэлектрических выходов из Pt и Ta и фотоионизации в O_2 и N_2 в вакуумной ультрафиолетовой области.** У э й н ф а н, У о к е р, У э й с л е р (Preliminary results on photoelectric yields of Pt and Ta and on photoionization in O_2 and N_2 in the vacuum ultraviolet. W a i n f a n N., W a l k e r W.C., W e i s s l e r G. L.), J. Appl. Phys., 1953, **24**, № 10, 1318—1321 (англ.)

Измерены абсолютные фотоэлектрич. выходы (АФВ) электронов из Pt и Ta и выходы фотоионизации (ВФ) O_2 и N_2 для участка спектра 436—1004 А. При уменьшении длины волны АФВ растет, причем для Ta при 700 А наблюдается четкий максимум. Прогрев образцов в вакууме при 1000° в течение 2 мин. несколько снижает всю кривую, не изменяя ее характера. Для длин волн < 1000 А АФВ на Pt и Ta равен 10^{-1}—10^{-2}электронов на фотон, что в 10—1000 раз больше значений АФВ для тех же металлов между 2000 и 3000 А. Исследование ВФ в O_2 показывает, что ниже 650 А почти все поглощенные фотоны образуют ионные пары, а в интервале 650—1000А — первого ионизационного порога — ВФ быстро изменяется. В случае N_2 при длинах волн < 796 А (первый ионизационный порог) АФВ резко растет. Ниже 725 А почти все поглощенные фотоны образуют ионные пары. З. В.

53631. **Спектры поглощения этилена и тетрадейтероэтилена в вакуумной ультрафиолетовой области.** У и л к и н с о н, М а л л и к е н (Far ultraviolet absorption spectra of ethylene and ethylene-d_4. W i l k i n s o n P. G., M u l l i k e n R. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1895—1907 (англ.)

С помощью вакуумного спектрографа с решеткой получены спектры паров C_2H_4 и C_2D_4 в области 2050—1500 А. Исследована коротковолновая часть электронного перехода $A_{1g} \to B_{1u}$ (полоса 0 — 0 около 2500А) и ридберговские серии полос, расположенные на фоне широкого непрерывного поглощения в области 1500—1750 А. Апроксимируя положение полос первого ридберговского перехода ф-лой $v = v_{00} + \omega_2^0 v - x_{22}^0 v^2$, из эксперимента определены колебательные постоянные вал. кол. C = C: в C_2H_4 $\omega_2^0 = 1381{,}5$ *см*$^{-1}$; $x_{22}^0 = -11{,}2$ *см*$^{-1}$, в C_2D_4 $\omega_2^0 = 1306{,}8$ *см*$^{-1}$; $x_{22}^0 = -8{,}2$ *см*$^{-1}$. Для перехода $A_{1g} \to B_{1u}$ получены соответственно 852, —1,9 и 797, —1,8 *см*$^{-1}$. На соответствующие электронноколебательные состояния накладываются крутильные колебания относительно связи C = C, обусловливающие вновь обнаруженную тонкую структуру в $v' - 0$ прогрессии вал. кол. в длинноволновой части перехода $V \to N C_2D_4$. Частота крутильного колебания в ридберговском состоянии оценена в 141 *см* (C_2D_4) и 236 *см*$^{-1}$ (C_2H_4), причем она несколько понижается при повышении квантового числа валентного колебания. Изотопич. эффект показывает, что крутильное колебание нельзя представить как строгое гармонич. колебание относительно двойной связи, но качественное согласие может быть получено при выборе потенциальной функции в виде $V = (^1/_2) V_0 (1 - \cos 2\theta)$ с барьером ~ 790 *см*$^{-1}$ (650 *см*$^{-1}$ для C_2D_4 и 920 *см*$^{-1}$ для C_2H_4). Обсуждается возможность диссоциации этилена на радикалы CH_2 при возбуждении непрерывной части перехода $A_{1g} \to B_{1u}$. В. Б.

53632. **Ультрафиолетовый спектр поглощения бензола в *н*-гексане при давлении в 6000 бар.** Р о б е р т с о н, М а т с е н (Ultraviolet absorption spectrum of benzene in *N*-hexane at pressures to 6000 bars. R o b e r t s o n W. W., M a t s e n F. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2468 (англ.)

Исследовано влияние давления на спектр поглощения бензола в видимой и УФ-областях в *н*-гексане при давлениях до 6000 бар. Повышение давления приводит к плавному сдвигу спектра в длинноволновую сторону. Максим. сдвиг ~ 7А. Влияние давления на спектр, как отмечают авторы, аналогично переходу от спектра пара к спектру р-ра: полосы расширяются и сдвигаются к длинным волнам. Высказывается мнение, что сдвиг спектров обусловлен изменением диэлектрич. проницаемости с давлением. В. Б.

53633. **Проявление стерического эффекта в спектрах поглощения производных фенантрена. II. Исследование некоторых 3-производных. III. Исследование некоторых 2-производных.** Г а з н а в и - В а д и и (Manifestation de l'effet stérique dans l'absorption des dérivés du phénanthrene. II. Etude de quelques dérivés 3-substitués. III. Étude de quelques dérivés 2-substitués. G h a z n a v i - V a d i i e O r d i b é h e c h t e), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 14, 1522—1524; **239**, № 4, 355—357 (франц.)

II. Получены спектры поглощения 3-замещенных фенантрена (I). Введение алкильных групп не влияет на спектр **I**. Спектры 3-ацил-**I** характеризуются отсут-

ствием тонкой структуры, вплоть до 3-пивалил-**I**, так что наличие разветвленного радикала не влияет в случае 3-замещенных на сопряжение группы C=O с циклом. Спектры оксимов (О) семикарбазонов и фенилгидразонов (Ф) 3-ацил-**I** отличаются от спектров соответствующих 9-замещенных. Кривые смещены в длинноволновую сторону, тонкой структуры нет, так что имеет место, в отличие от 9-замещенных сопряжение C=N с кольцом. Исключение составляют О и Ф 3-пивалил-**I**, спектры которых сходны со спектрами 9-замещенных, так что сопряжение подавлено. М. Д.

III. Спектры поглощения 2-замещенных производных **I** аналогичны спектрам ранее изученных 3-замещенных (Сообщение I, РЖХим, 1955, 97) и отличаются от спектров 9-замещенных (сообщение II), что указывает на бензольный характер атома $C_{(2)}$ в **I**. Главное отличие между 2- и 3-производными состоит в том, что взаимодействие между кольцом и ненасыщ. заместителями в случае 2-замещенных слабее. Г. П.

53634. Исследование абсорбции и люминесценции некоторых мезоалкил- и мезоарилпроизводных антрацена. Черкасов А. С., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2209—2217

Получены кривые поглощения и люминесценции спирт. р-ров антрацена и его производных: 9-метил-, 9-этил-, 9-*н*-пропил-, 9-*н*-бутил-, 9-изобутил-, 9-фенил-, 9,10-диметил-, 9,10-ди-*н*-пропил-, 9,10-дифенил,- 9-фенил-10-α-нафтил- и 9,10-ди-α-нафтил-. Спектры поглощения сходны между собой, но спектры производных несколько сдвинуты в длинноволновую сторону, особенно у разветвленных алкилпроизводных. Смещения аддитивны. Длинноволновая полоса имеет колебательную структуру с разностью частот 1400±50 *см*$^{-1}$. Наблюдаются два разделенных электронных перехода и только в спектрах нафтилзамещенных имеется сильное поглощение между переходами. Из кривых поглощения вычислены силы осцилляторов (первый переход 0,1—0,2, второй ~ 1,5). Замещение в молекуле антрацена приводит к возрастанию силы осциллятора первого перехода и к понижению силы осциллятора второго. В кривых флуоресценции отмечается некоторое зеркальное подобие кривым поглощения. У арилпроизводных зеркальное подобие нарушается. Из сравнения с абс. квантовым выходом люминесценции антрацена (РЖХим, 1954, 33909) определены абс. квантовые выходы для всех исследованных соединений. Оказалось, что монозамещенные имеют выход в 1,5—2 раза, а дизамещенные в 4 раза больше, чем р-р антрацена (0,22). В. Б.

53635. Возбужденные триплетные состояния многоатомных молекул. II. Исследования ароматических кетонов с импульсной лампой. Мак-Клур, Ханст (Excited triplet states of polyatomic Molecules. II. Flash-lamp studies on aromatic ketones. McClure Donald S., Hanst Phillip L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1772—1777 (англ.).

С помощью методики, отличающейся от применявшейся ранее (сообщение 1, McClure D. S., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 670) тем, что резонансные лампы заменены импульсными, исследованы спектры поглощения охлажденных до 77° К р-ров (в ЭПА) ряда молекул, переводимых в триплетное состояние интенсивной световой вспышкой. Триплет-триплетное поглощение обнаружено у бензофенона, ацетофенона, β-бром- и β-иоднафталина. Бензол, диацетил, ацетон, дибромбензол и диизопропилкетон не обнаруживают в условиях проведения опыта поглощения $T \rightarrow T$. В спектре триплетного поглощения бензофенона наблюдается узкая полоса с максимумом около 18 700 *см*, медленное возрастание поглощения в области 24 000—28 000 *см*$^{-1}$ и крутой подъем около 28 000 *см*$^{-1}$. В спектре ацетофенона наблюдается крутой подъем около 25 500 *см*$^{-1}$. Изучены также спектры поглощения и излучения кристаллов. бензофенона, при 20° К в поляризованном свете, и построена система синглетных и триплетных уровней бензофенона и ацетофенона. Определены значения сил осцилляторов для переходов в системах $S \rightarrow S$ и $T \rightarrow T$. Обсуждается вопрос о симметрии уровней и делается попытка их отождествления. П. Ф.

53636. Спектры поглощения и строение производных бензола. XVIII. 3,4-Диоксиацетофенон и его метиловые эфиры. Валяшко Н. А., Валяшко Н. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 146—153

Исследованы УФ-спектры поглощения производных ацетофенона (**I**): 3,4-диокси-, 3-метокси-4-окси-, 3-окси-4-метокси- и 3,4-диметокси-в спирте, H_2O, гексане, конц. H_2SO_4 и спирт. щелочи. Сложный характер спектра авторы объясняют наличием двух систем сопряжения C=O с бензольным кольцом и с группой 4-OH (1,4-сопряжение) и группы 3-OH с бензольным кольцом и с C=O(1,3-сопряжение). Полоса ~ 275 *мμ* отнесена к системе 4-окси-**I** (φ-полоса), полоса ~ 305 *мμ* отнесена к системе 3-окси-**I** (полоса α_2). Полоса ~ 230 *мμ* имеется в обоих соединениях (полоса α'_1). В гексане полосы α_1, и φ смещены гипсохромно. В конц. H_2SO_4 у 3,4-диокси-**I** и его монометиловых эфиров наблюдается интенсивная полоса φ, интенсивность которой резко возрастает вследствие сильного поляризующего действия H_2SO_4. Заметное уменьшение интенсивности полос α_2 и φ в 3,4-диокси-**I** в дихлорэтане по сравнению с р-рами в спирте и воде объясняют наличием внутримолекулярной водородной связи между оксигруппами, уменьшающей возможность их сопряжения и нарушением этой связи в двух последних растворителях. Н. С.

53637. Спектры поглощения в УФ-области некоторых дифенильных производных фосфора и мышьяка. Фридман (The ultraviolet absorption spectra of some biphenyl derivatives of phosphorus and arsenic. Freedman Leon D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6223—6224 (англ.)

Измерены спектры поглощения в УФ-области дифенила (**I**), *п*-дифенилфосфиновой (**II**), 3,3-дифенилдифосфиновой (**III**), 4,4-дифенилдифосфиновой (**IV**), *о*-дифенилилфосфиновой (**V**), *о*-дифениларсиновой (**VI**) и арсафлуориновой к-т (**VII**). Найдено, что спектры **II**, **III** и **IV** мало отличаются от спектра **I**, тогда как в спектре **V** отмечается значительное понижение интенсивности поглощения, обусловленного дифенильной группировкой. Аналогичное явление наблюдается у **VI**. Автор объясняет эти данные тем, что группы *о*-PO_3H_2 и *о*-AsO_3H_2 ограничивают вращение относительно связи C — C, соединяющей два кольца. У **VII** найдена бóльшая интенсивность поглощения, чем у **I**, что автор объясняет увеличением возможностей резонанса между кольцами. А. З.

53638. Солеобразование и гидролиз малахитового зеленого. Бодфошс, Арланд, Сиген (Salzbildung und Hydrolyse von Malachitgrün. Bodforss Sven, Ahrland Sten, Cigén Rune), Z. phys. Chem., 1954, **203**, № 1/2, 73—85 (нем.)

Исследованы спектры поглощения красителя малахитового зеленого (**I**) в водн. р-рах постоянной ионной силы (0,5) и различной кислотности в видимой и УФ-областях. Нейтр. р-р **I** окрашен в голубой цвет и имеет три полосы поглощения с $\lambda_{макс}$ 618, 430 и 320 *мμ*. При подкислении происходит моментальное изменение окраски в результате уменьшения ε полосы 616 *мμ* и роста ε полосы 430 *мμ*. В сильно кислых р-рах полоса 618 *мμ* отсутствует и р-р окрашен в желтый цвет. Интенсивность окраски падает во времени до некоторой величины, причем чем больше кислотность, тем

быстрее достигается равновесное состояние. Указанные факты объясняются наличием в р-ре, кроме известных ранее трех форм: окрашенных одно- и двузарядных катионных и бесцветной нейтр. карбинольной, еще первичной и вторичной кислых солей карбинола (бесцветных). Приведена гипотетич. схема превращений. Вычислены константы равновесия отдельных р-ций. М. Л.

53639. **Исследование спектров поглощения некоторых красителей триарилметанового ряда. Албу, Стрэтулэ** (Studiul spectrelor de absorbţie ale unor coloranţi de tip triarilmetanic. Albu C., Strătulă A.), An. Rom.-Sov. ser. chim., 1955, **8**, № 2, 51—61 (рум.)

Приведены спектры поглощения в видимой области красителей общей ф-лы $[RC(n\text{-}R'_2NC_6H_5)_2]^+Cl^-$, перечисляются R и R′: C_6H_5, CH_3 (**I**), фурил-2, CH_3 (**II**), C_6H_5, C_2H_5 (**III**), фурил-2, C_2H_5 (**IV**), *м*-$O_2NC_6H_4$, C_2H_5 (**V**), 5-нитрофурил-2, CH_3 (**VI**). При переходе от **I** к **II** значения $\lambda_{(макс)}$ смещаются в область длинных волн при одновременном уменьшении интенсивности поглощения; при переходе от **III** к **IV** и от **V** к **VI** $\lambda_{(макс)}$ смещаются в коротковолновую область и интенсивность поглощения увеличивается. По сравнению с **I** значения $\lambda_{(макс.)}$ для **III** и **V** смещены в сторону длинных волн. Значения $\lambda_{(макс.)}$ для **II**, **IV** и **VI** практически одинаковы; у **IV** и **VI** наблюдается некоторое увеличение интенсивности поглощения по сравнению с **II**. Г. В.

53640. **Предварительное исследование метастабильной формы хлорофилла в растворах. Ливингстон** (Preliminary study of a metastable form of chlorophyll in fluid solutions. Livingston Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2179—2182 (англ.)

Сняты спектры поглощения хлорофиллов-*a* (**I**) и -*b* (**II**), феофитина-*a* и диметилового эфира копропорфирина (**III**) в области 340—660 *mμ* в основном и в метастабильном (повидимому, триплетном) состоянии в C_6H_6, CH_3OH и циклогексаноле. Использован метод импульсного фотолиза (Porter G., Proc. Roy. Soc. 1950, **A200**, 284; РЖХим, 1954, 33769). Приведены кривые поглощения в основном и низшем триплетном состояниях. Найдено, что поглощение **I** в триплетном состоянии уменьшается непрерывно в области 500—662 *mμ*. Максимумы поглощения в спектрах **I**, **II** и **III** сильно снижены в триплетном состоянии (в области полосы Соре). Поглощение в видимой области между главными пиками больше в метастабильном состоянии, чем в основном. По изменениям спектров во времени после вспышки подробно изучен переход в бензоле из триплетного состояния $[G']$ в основное $[G]$. Исходя из полученных результатов, автор приходит к выводу, что это превращение осуществляется путем двойных столкновений возбужденных триплетных молекул с молекулами, находящимися в основном или возбужденном состояниях. Превращение подчиняется ур-нию $-d[G']/dt = (k_4[G] + k_5[G'] + k_6)[G']$, где $k_4 \approx k_5$ и $k_6 < 2\cdot10^{-7}k_4$. Для **II** в бензоле исчезновение триплетной формы подчиняется ур-нию первого порядка, но константа скорости пропорциональна суммарной конц-ии **II**. Приведены значения времен полуисчезновения триплетного состояния изученных соединений ($\tau_{1/2}$) и констант скорости р-ций, рассчитанных по ур-нию первого порядка $k = \ln 2/([G] + [G'])\,\tau_{1/2}$ значения $\tau_{1/2}$ в изученных р-рах колебались от 100 до 1300 μсек. О. Г.

53641. **Исследование тенденции к образованию координационных соединений уранила. Часть II. Спектры поглощения комплексов с β-дикетонами. Сакконн, Джаннони** (Investigation on the co-ordinative power of uranyl. Part II. Absorption spectra of the complexes with β-diketones. Sacconi L., Giannoni G.), J. Chem. Soc., 1954, Aug, 2751—2755 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в видимой и УФ-области бензоил-, пиколиноил- и никотиноилацетонов (**I**, **II**, **III**), 5-ацето- и 5-бензоилацетил-3-метилизооксазолов (**IV**, **V**), бензоилпиколиноил-, бензоилникотиноил- и дибензоилметанов (**VI**, **VII** и **VIII**) и комплексов уранила с ними в водн. и безводн. метиловом, этиловом сп. и эф. УФ-спектры **I**—**VIII** похожи друг на друга; они состоят из 2 полос поглощения (при 225—256 и 307—349 *mμ*). Максимум 307—349 *mμ* отнесен к енольной форме β-дикетонов. Природа р-рителя не влияет на спектры. Кривые поглощения комплексов, исключая **VI**, имеют 3 полосы (при 240—280, 303—340 и 376—403 *mμ*). Первые две соответствуют полосам β-дикетонов. Смещение их в комплексах обусловлено поляризацией при координировании вокруг центрального атома U. Спектры **VI** имеют 2 перегиба вместо первой полосы, что объясняется взаимодействием атома N пиридинового кольца с центральным атомом U. Бесструктурность 3-й полосы указывает, по мнению авторов, на уменьшение возможности электронных переходов за счет уменьшения незаполненности уровней центрального атома U. Последнее доказывает существование сильной ковалентной координационной связи между атомами U и донорами. Кривые поглощения комплексов зависят от р-рителя. Наибольшее изменение наблюдается при переходе от безводн. к водн. р-рителям. Сильное влияние р-рителя на спектры комплексов **I** и **VIII** свидетельствует об образовании координационных связей с молекулами р-рителя. Это указывает на координационную ненасыщенность урана в этих комплексах.

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 50497. О. Г.

53642. **Исследование стабильности внутрикомплексных соединений в возбужденном состоянии. Кокубун, Оно, Инамура** (Eine Betrachtung über Stabilität der inneren Komplexsalze im angeregten Zustand. Kokubun Hiroshi, Ono Naoya, Inamura Yasuo), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 5, 105 (нем.)

Исследованы спектры поглощения (СП) и спектры флуоресценции (СФ) следующих внутрикомплексных соединений 8-оксихинолина (**I**) в спирте: $Ca(Oxq)_2\cdot2H_2O$, $Sr(Oxq)_2\cdot2H_2O$, $Ba(Oxq)_2\cdot2H_2O$, $Mg(Oxq)_2\cdot4H_2O$, $Zn(Oxq)_2\cdot2H_2O$, $Cd(Oxq)_2\cdot2H_2O$, $Al(Oxq)_3$, $Zr(Oxq)_4$ и $Bi(Oxq)_3\cdot H_2O$, где Oxq = **I**. На основании данных по положению 1-й полосы поглощения исследованные в-ва, подразделяются на 2 класса: соли щел.-зем. металлов (1-й класс) и остальные соли (2-й класс). Отмечено, что СП 1-го класса сходны со спектром **I** в нейтр. и органич. р-рителях; СП 2-го класса сходны со спектром **I** в кислых р-рах, на основании чего сделан вывод, что эти спектры являются модифицированными спектрами аддендов и что в соединениях 2-го класса возможна ковалентная связь между металлом и аддендом, а в 1-м классе — промежуточная между ионной и ковалентной. Первые полосы в СП и СФ для 2-го класса зеркально симметричны; для 1-го класса зеркальной симметрии не наблюдается, однако СФ в этом случае по положению и распределению полос почти идентичны СФ 2-го класса. Разность энергий между максимумами поглощения СП и СФ для 1-го класса составляет ~ 13 000 *см*$^{-1}$, для 2-го класса 8900 *см*$^{-1}$. Так как вообще стабильность внутрикомплексных соединений увеличивается с увеличением сродства аддендa к протону, то для рассматриваемых соединений стабильность будет выше в случае возбужденного состояния, если эффект стабилизации, обусловленный повышением основности амина, преобладает над дестабилизирующим влиянием группы OH. М. П.

53643. Фотомагнетизм триплетных состояний органических молекул. Эванс (Photomagnetism of triplet states of organic molecules. Evans D. F.), Nature, 1955, **176**, № 4486, 777—778 (англ.)

Исследована парамагнитная восприимчивость (ПМВ) молекул флуоресцеина, 1-окси-2-нафтойной к-ты и трифенилена, переведенных светом в триплетное состояние в стеклах из борной к-ты. Во всех случаях обнаружен фотомагнетизм. Спад фотомагнетизма трифенилена протекает по экспоненциальному закону со средней продолжительностью жизни ~10,8 сек., что находится в хорошем согласии со средней продолжительностью пребывания молекул в метастабильном состоянии, измеренной по затуханию фосфоресценции тех же образцов ($\tau = 11{,}5$ сек.). Аналогичные результаты получены для других исследованных в-в. Результаты работы подтверждают правильность интерпретации метастабильных уровней органич. молекул как триплетных уровней. П. Ф.

53644. О флуоресценции *n*-хлортолуола в твердом состоянии при низких температурах. Сиркар, Бисвас (On the fluorescence of p-chlorotoluene in the solid state at low temperatures. Sirkar S. C., Biswas D. C.). J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 470 (англ.)

В продолжение ранее начатых работ (РЖХим, 1954, 35552; 1955, 25612) исследован спектр флуоресценции *n*-хлортолуола (I) при —180°. Отмечено, что при повышении т-ры до —40° флуоресценция сильно ослабевает. Авторы полагают, что флуоресценция обусловлена молекулой, которая искажена вследствие ассоциации с соседними молекулами при низких т-рах. Для проверки этого предположения исследован спектр флуоресценции 10%-ного I в замороженном р-ре C_6H_6 при — 180°. Найдено, что большинство полос при этом сохраняются, за исключением двух последних, сливающихся в одну. Относительная интенсивность полос при растворении I в C_6H_6 увеличивается. Вероятно, при низких т-рах молекулы I образуют ассоциированные группы, в которых каждая из молекул искажается вследствие ассоциации. М. П.

53645. Исследование фосфоресценции органических соединений. Като, Коидзуми (Studies on the organic phosphorescence. I. Kato Shunji, Koizumi Masao), Bull. Chem. Soc., Japan, 1954, **27**, № 4, 189—194 (англ.)

Исследовалась фосфоресценция трипафлавина на фильтровальной бумаге при конц. адсорбированного красителя от 0,12 до $15{,}3 \cdot 10^{-6}$ *моль/г* и т-рах 0 и 10°. Найдено, что эксперим. данные подчиняются экспоненциальной зависимости $I_p = I_{p0} \exp(-\alpha t)$, где I_p — интенсивность через t сек., I_{p0} — начальная интенсивность, α — коэфф. затухания, являющийся функцией т-ры и конц-ии. Гашение, наступающее при увеличении конц-ии, связано главным образом с синглетными состояниями без значительного участия триплетного состояния. Увеличение конц-ии приводит к образованию агрегатов (в том числе димеров), которые не флуоресцируют. При интерпретации эксперим. данных принята схема Льюиса. А. З.

53646. Термолюминесценция некоторых ароматических углеводородов. Шарма (Thermoluminescence of some aromatic hydrocarbons. Sharma J.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 39—40 (англ.)

Наблюдалась и измерялась фосфоресценция и термолюминесценция пленок бензола, толуола, *n*-ксилола и дифенила. Свечение возбуждалось бомбардировкой катодными лучами при т-ре жидкого кислорода. Измерена скорость затухания послесвечения и зависимость термолюминесценции предварительно облученного образца от т-ры при его нагревании. Показано, что фосфоресценция экспоненциально падает со временем. Параметры затухания не зависят от интенсивности начального возбуждения и в пределах 90—150° К не зависят от т-ры. На этом основании сделан вывод, что фосфоресценция обусловлена переходом непосредственно с метастабильного уровня без промежуточного возбуждения. По кривым термолюминесценции оценена глубина метастабильного уровня для *n*-ксилола в 0,3—0,4 *эв*. Из разности коротковолновых краев флуоресценции и фосфоресценции эта же величина оказывается равной ~1 *эв*. В парах, полученных при испарении предварительно облученных при т-ре жидкого воздуха образцов, можно наблюдать вспышки фосфоресценции без дополнительного возбуждения. По мнению автора, это вызвано тем, что некоторая доля молекул испаряется, оставаясь в метастабильном состоянии. В. Б.

53647. Электролюминесценция и связанные с ней проблемы. Детрио, Айви (Electroluminescence and related topics. Destriau G., Ivey H. F.), Proc. IRE, 1955, **43**, № 12, 1911—1940, 1976, 1977 (англ.)

Обзор. Библ. 162 назв. М. П.

53648. Аномальная дисперсия света в растворах сложных органических соединений. Горбань И. С., Шишловский А. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 676—677

С помощью интерферометра типа Рэлея, скрещенного со спектрографом, исследована дисперсия в области поглощения р-ров сложных органич. красителей (флуоресцеина, иодэозина, фуксина, цианина, родамина В и др.), обладающих «простыми» полосами поглощения в видимой области спектра. Найдено, что исследованные р-ры обладают асимметрией внутри «простых» полос поглощения, состоящей в том, что максимум дисперсионной кривой значительно более резко выражен, чем ее минимум. Это находится в связи с асимметрией кривых поглощения, состоящей в том, что в коротковолновую сторону от максимума кривая поглощения спадает медленнее, чем в длинноволновую. Сопоставление полученных эксперим. данных с теорией А. С. Давыдова (РЖХим, 1956, 35449) показывает, что ход дисперсионных кривых с длинноволновой стороны от максимума поглощения до максимума кривой дисперсии может быть удовлетворительно описан гиперболич. функцией, что соответствует, согласно указанной теории, слабому взаимодействию растворенного в-ва с р-рителем. М. П.

53649. О соотношении статистической и ударной теорий ширины спектральных линий. Собельман И. И., Докл. АН СССР, 1954, 98, № 1,43—45

Рассмотрен вопрос о соотношении и границах применимости ударной концепции и статистич. теории ширины спектральных линий. Рассмотрение проводится для плотностей, при которых еще можно ограничиться учетом лишь парных столкновений излучающего атома с электронами, ионами и другими атомами. Показано, что можно получить статистич. распределение в крыльях линии исходя из интеграла уширения для больших значений частоты ω, разлагая $\varphi(t)$ в ряд вблизи t_k, где $(d^2\varphi/dt^2)t_k = \omega$. Величина области $\Delta\tau_k \approx \sqrt{2}(d\Delta/dt)^{-1/2}$ для нее $1/2\,(d^2\varphi/dt^2)(t-t_k)^2 \leqslant 1$. Для столкновений с прицельным расстоянием $\rho \leqslant \rho_\omega = (C_n/\omega)^{1/n}$, для которых $\Delta_{макс} \geqslant \omega$, $\omega \gg v^{n/(n-1)}/C_n^{1/(n-1)} = \Omega$. Это соотношение устанавливает границу применимости статистич. теории. При оценке ширины линий γ можно пользоваться ударной теорией, если $\gamma_{уд} \ll \Omega$. А. З.

53650. Спектроскопические постоянные молекул. III. Закономерности в колебательных частотах моле-

кулярных групп. Варшни, Маджумдар (Spectroscopic constants of molecules. III. Regularities in vibration frequencies in a molecular group. Varshni Y. P., Majumdar K.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 1, 38—47 (англ.)

Изучается зависимость силовой постоянной f и колебательной частоты ω в двухатомных молекулах от положения атомов в системе Менделеева. Найдено, что если расположить атомы двухатомных молекул в виде таблицы, в которой по вертикали находятся атомы одной группы (напр., C, Si, Ge, Sn, Pb), а по горизонтали — атомы другой группы (O, S, Se, Te) (условное обозначение $4b - 6b$), и на пересечении строк и столбцов проставить соответствующие величины f или ω, то будет наблюдаться закономерное уменьшение этих величин слева направо и сверху вниз. Такая закономерность наблюдается для всех групп, кроме $1a - 7b$. Если отложить колебательные частоты двухатомных молекул, составленных из атомов данной группы с одним и тем же атомом металла по оси абсцисс, а по оси ординат — колебательные частоты двухатомных молекул атомов той же группы, но с другим атомом металла, то наблюдается линейная зависимость для групп $1a - 7b$, $1b - 7b$, $2a - 7b$, $2b - 7b$, $3b - 7b$, $4b - 6b$, $4b - 7b$, $5b - 6b$, $5b - 7b$ Наблюдались отдельные отклонения для Au в группе ($1b - 7b$), ZnBr ($2b - 7b$) и некоторых других. Найденная закономерность позволяет предсказывать положение ω в спорных случаях. Сообщение II, РЖХим, 1955, 48275. Ю. Е.

53651. **О вычислении характеристических чисел и векторов колебательных вековых уравнений. Симаноути** (On the calculation of the characteristic values and vectors for vibrational secular equations. Shimanouchi Takehiko), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2465 (англ.)

Обсуждается метод решения вековых ур-ний высоких степеней n (Wilson, Decius, Gross. Molecular vibrations. New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955). Для применения метода требуется выбор начального вектора **V**. Предлагается принять в качестве **V** вектор с компонентами $h_{ii} = a_{ii}^{-n/2}$, где a_{ii} — диагональные элементы матрицы **a** векового ур-ния. Тогда характеристич. вектор $\mathbf{l}_\lambda$ вычисляется по ф-ле, содержащей нормирующий множитель N_λ и произведения вида $\mathbf{aV}$, $\mathbf{a^2V} \ldots \mathbf{a}^{n-1}\mathbf{V}$. Векторы $\mathbf{l}_\lambda$, вычисленные при всех корнях λ, образуют матрицу **L**. Элементы матрицы $\mathbf{L}^{-1}$ выражаются через произведения $\mathbf{V}'_{\mathbf{a}}$, $\mathbf{V}'^2\mathbf{a}, \ldots \mathbf{V}'^{n-1}\mathbf{a}$. М. К.

53652. **Классическая задача о колебаниях пирамидальной молекулы XY(CH$_3$)$_2$. Бичелл, Катлафский, Лауэр** (Pyramidal XY (CH$_3$)$_2$ molecular model classical vibration problem. Beachell Harold C., Katlafsky Bernard, Lauer James L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2171—2178 (англ.)

Примерами таких молекул могут служить диметиламин и диметилфосфин. Они принадлежат к группе симметрии C_s, и 24 колебания подразделяются на 13 A' и 11 A''. 24 колебания включают 9 вал., 13 деф. и 2 крутильных колебания. В валентносиловой системе координат составлены матрицы кинематич. коэфф. и силовых постоянных для всех 24 колебательных координат симметрии Квадратичная потенциальная функция имеет наиболее общий вид. Кроме того, по методу Симаноути (Simanouti T., J. Chem Phys., 1949, **17**, 245) составлена полная потенциальная функция типа Юри — Брэдли, включающая силы отталкивания между несвязанными атомами. С помощью простых геометрич. соотношений эти силы могут быть включены также в потенциальную функцию, составленную в валентносиловых координатах. Полученные матрицы могут быть использованы для составления вековых ур-ний, определяющих частоты колебаний. М. К.

53653. **Определение силовых постоянных из данных по спектрам комбинационного рассеяния. Часть 1. Молекулы и радикалы типа XY$_4$. Венкатесварлу, Сундарам** (Evaluation of force constants from raman effect data. Part 1. Molecules and radicals of the type XY$_4$. Venkateswarlu K., Sundaram S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2365—2367 (англ.)

Для молекул $TiCl_4$, $GeCl_4$, $GeBr_4$, $SnBr_4$, GeH_4, SiH_4 и радикалов JO_4, SeO_4, CrO_4, SO_4, PO_4, MoO_4, SiO_4, ClO_4, принадлежащих к группе симметрии T_d, составлены вековые ур-ния, определяющие частоты колебаний a_1 и e (первой степени) и t_2 (второй степени). При перемножении кинематич. коэфф. и силовых постоянных длины связей сокращаются и не входят в вековые ур-ния. Для каждой молекулы и каждого радикала четыре частоты подставляются в вековые ур-ния, которые решаются относительно силовых постоянных f_d, f_α, $f_{d\alpha}$ и $f_{\alpha\alpha}$. Найденные таким способом значения f_d использованы для вычисления d по правилу Бэджера. Величины d вычислены также по правилу Горди, связывающему d с электроотрицательностью атомов и величиной f_d. В тех случаях, когда d известны заранее, по правилам Бэджера и Горди вычислены f_d. Достигнуто хорошее совпадение величин f, вычисленных из вековых ур-ний и по правилам Бэджера и Горди (при известных d) и величин d, вычисленных по этим ф-лам и ранее известных. Это согласие свидетельствует о правильности гипотезы о том, что порядок связей во всех случаях равен единице. Вычисление по правилу Горди выполнено на основе этой гипотезы. М. К.

53654. **Определение силовых постоянных из данных по спектрам комбинационного рассеяния. Часть 2. Молекулы и радикалы плоского типа XY$_3$. Венкатесварлу, Сундарам** (Evaluation of force constants from raman effect data. Part 2. Molecules and radicals of the planar XY$_3$ type. Venkateswarlu K., Sundaram S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2368—2369 (англ.)

Составлены матрицы 1-го порядка ($\mathbf{a}_1$) и 2-го порядка ($\mathbf{e}_1$) кинематических коэфф. и силовых постоянных для плоских радикалов NO_3, CO_3, PO_3, SO_3, BO_3 и плоских молекул BCl_3, BBr_3, BF_3, $AlCl_3$, принадлежащих к группе симметрии D_{3h}. Во всех случаях указаны эксперим. значения частот a_1 и e_1 в спектрах комб. расс. Подстановка частот в вековые ур-ния приводит к системе ур-ний для определения силовых постоянных. Решение этих ур-ний позволило найти численные значения силовых постоянных f_d, f_{dd}, $f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$, $f_{d\alpha}$. В тех случаях, когда квадратное ур-ние для $f_{d\alpha}$ не имело вещественных корней, авторы пренебрегали величиной $f_{d\alpha}$ Найденные значения f_d использованы для вычисления длин связей d по ф-ле Бэджера. Хорошее совпадение вычисленных и опытных значений d оправдывает пренебрежение постоянной $f_{d\alpha}$. М. К.

53655. **Силовые постоянные оксихлорида фосфора. Харихаран** (The force constants of phosphorous oxychloride. Hariharan T. A.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **38**, № 1, A16 — A19 (англ.)

Кинематические коэфф. молекулы $POCl_3$ вычислены при следующих значениях равновесных длин и углов: D(O — P) = 1,45 A; d(P — Cl) = 1,99 A; α(ClPCl)=104°; β(ClPO) = 115°. По методу Вильсона составлены в координатах симметрии матрицы кинематических коэфф.,

матрицы силовых постоянных и вековые ур-ния. Опытные значения частот колебаний ($см^{-1}$): 1290, 486, 267 (A_1) и 581, 337, 193 (E_1), использованы для определения силовых постоянных (10^5 *дн см*): $f_D = 9{,}6$; $f_d = 2{,}87$; $f_{dd} = 0{,}575$; $f_\alpha - f_{\alpha\alpha} = 0{,}317$; $f_\beta - f_{\beta\beta} = 0{,}23$; $f_{\alpha\alpha} + f_{\beta\beta} = 0{,}0034$. Эти величины сравниваются с аналогичными величинами, найденными для молекул PCl_3 и POF_3. М. К.

53656. **Вычисление степеней деполяризации линий комбинационного рассеяния молекул CCl_3X. Уибер, Феригл** (Calculation of depolarization factors of the Raman lines of CCl_3X molecules. Weber Alfons, Ferigle Salvador M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2207—2209 (англ.)

Составлены и решены вековые ур-ния, определяющие частоты полносимметричных колебаний a_1 молекул CCl_3H, CCl_3D, CCl_3F, CCl_3Br. Вычисленные частоты почти полностью совпадают с наблюденными. В результат последующего решения системы линейных однородных ур-ний найдены коэфф. L и L^{-1}, определяющие форму колебаний. След и анизотропия тензора $\partial\alpha_{uv}/\partial Q^k$ определяются ф-лами: $A_k = (\alpha'_{X1} + 2\alpha'_{X2}) L_k^1 + 3^{1/2} (\alpha'_{c1} + 2\alpha'_{c2}) L_k^2$, $B_k = (\alpha'_{X1} - \alpha'_{X2}) L'_k - 3^{1/2} (\alpha'_{c1} - \alpha'_{c2}) L_k^2 - [(4/3)^{1/2}] (\alpha_{c1} - \alpha_{c2}) Q_c \{2[3^{-1/2} (L^{-1})_1^k - (1/3) (L^{-1})_2^k + (4/3) Q_c (L^{-1})_3^k] \mu_C + \mu_{Cl} Q_c (L^{-1})_3^k\}$, Q_c — величина, обратная расстоянию C — Cl = 1,77 A; μ_C, μ_{Cl} обратные массы, α_X, α_C — поляризуемости связей C— и C—Cl, α'_X, α_C^1 — их производные по длинам связей. Степени деполяризации вычислены по ф-ле $\rho = 6B_k^2 (5A_k^2 + 7B_k^2)$. Значения α заимствованы из ранее опубликованной работы (Denbigh K. G., Trans. Faraday Soc., 1940, **36**, 936), а значения α' — из работы Волькенштейна М. В. и Ельяшевича М. А. (Acta Phys.-chim. URSS, 1955, **20**, 525). Вычисленные значения ρ_k сопоставлены с многочисленными эксперим. данными. Хорошее совпадение достигнуто для валентных колебаний и плохое — для деформационных. Расхождение объясняется необходимостью учета зависимости величин α и α' от ориентации связей при колебаниях. М. К.

53657. **Об использовании локальной симметрии при анализе инфракрасных спектров сложных молекул. Лир** (On the use of local symmetry in analyzing the infrared spectra of complex molecules. Liehr Andrew D.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 162—163 (англ.)

Сложная молекула рассматривается как состоящая из отдельных структурных элементов (атомных групп), слабо взаимодействующих между собой. В качестве примера рассмотрена система $C_5H_5(CO)_nC_5H_5$, $n = 4{,}5$. Карбонильны группы образуют кольцо, предполагаемое в невозмущенной задаче принадлежащим к группе симметрии D_{nh}. Их колебания описываются нормальными координатами Q_l. Q_l сохраняют свою роль в возмущенной модели, в которой атомы С находятся в одной плоскости с одним атомом О, а остальные атомы О поочередно располагаются по обе стороны от этой плоскости. Интенсивности в ИК-спектрах пропорциональны величине $(\partial\mathbf{M}/\partial Q_l)^* (\partial\mathbf{M}/\partial Q_l)$ (где $\mathbf{M}$ — дипольный момент молекулы), зависящей от угла α наклона связей CO к плоскости. Вычисленные относительные интенсивности для различных вал. кол. связей CO согласуются с эксперим. при $\alpha = 30°$. М. К.

53658. **Инфракрасный спектр газообразного хлористого алюминия. Клемперер** (Infrared spectrum of gaseous aluminum chloride. Klemperer William), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 353—355 (англ.)

Измерен ИК-спектр газообразного $AlCl_3$ (**I**). При т-ре 180° найдены три полосы при 625, 484 и 420 $см^{-1}$, относящиеся к димеру **I**. При т-ре 900° в спектре излучения явственно наблюдается полоса при 610 $см^{-1}$, относящаяся к мономеру **I**. Вычислены силовые постоянные валентных колебаний: $f_1 = 1{,}3 \cdot 10^5$, $f_z = 2{,}5 \cdot 10^5$ *дн см*$^{-1}$. А. З.

53659. **Инфракрасные спектры NpF_6 и PuF_6. Мам, Уэйнсток, Классен** (Infrared spectra of NpF_6 and PuF_6. Malm John G., Weinstock Bernard, Claassen Howard H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2192—2193 (англ.)

Получены ИК-спектры газообразных NpF_6 и PuF_6 в области 2—38 μ. Сопоставление спектров с полученным ранее спектром UF_6 позволило отнести к основным частотам следующие: (симметрия молекул O_h, первая цифра NpF_6, вторая PuF_6) 648, 628 (ν, A_{1g}), 528, 523 (ν_2, E_g), 624, 615 (ν_3, F_{1u}), 200, 203 (ν_4, F_{1u}), 206, 211 (ν_5, F_{2g}), 164, 171 (ν_6, F_{2u}). В спектрах наблюдалась только частота ν_3, остальные вычислены из наблюдаемых составных тонов. Ю. Е.

53660. **Инфракрасный спектр гексафторида плутония. Хокинс, Матро, Сабой** (Infrared spectrum of plutonium hexafluoride. Hawkins M. J., Mattraw H. C., Saboi W. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2191—2192 (англ.)

Получен ИК-спектр PuF_6 в области 2—23 μ. Спектр сходен со спектрами гексафторидов Mo, W, U, Re, Ir. Обнаружена лишь одна частота 617 $см^{-1}$, относящаяся к основному колебанию молекул с симметрией F_{1u} и пять комбинационных тонов. С помощью последних данных вычислены основные частоты, оказавшиеся равными (в $см^{-1}$, отнесение для симметрии O_h): 625 A_{1g}, 522 E_g, 617 F_{1u}, 205 F_{1u}, 211 F_{2g}, 176 F_{2u}. Используя найденные частоты и расстояние Pu — F = 1,97 A, авторы вычислили термодинамич. функции для т-р 273—500° K (через 50—100°). Для 298° K они равны (в *кал/град моль*) $C_p^0 = 22{,}95$; $S^0 = 22{,}35$; $-(F - E_0^0)/T = 9{,}51$. Ю. Е

53661. **Инфракрасный спектр поглощения $B(CN)_3$. Ги, Шеньо** (Spectre d'absorption infrarouge du cyanure de bore. Guy Jean, Chaigneau Marcel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 257 (франц.)

Получен ИК-спектр $B(CN)_3$ в нуйоле в области 2—16 μ. Среди найденных частот (793, 850, 875, 1265, 1500, 1700, 3200, 4500 $см^{-1}$) отсутствуют частоты колебаний связи C ≡ N в области 2000—2200 $см^{-1}$. Так как частоты в этой области наблюдаются во всех спектрах подобных соединений, напр. KCN, $K_4Fe(CN)_6$ и др., авторы объясняют это явление особенностями электронной оболочки атома бора. Ю. Е.

53662. **Инфракрасные спектры эфиров борной кислоты. Уэрнер, О'Брайен** (The infrared spectra of the borate esters. Werner R. L., O'Brien K. G.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 3, 355—360 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 670—1800 $см^{-1}$ следующих эфиров борной к-ты: триметил-, три-*н*-пропил-, три-*н*-бутил-, три-*н*-амил-, три-*трет*-бутил-, три-2-октил-, трифенил-, трикрезил-, трициклогексил-. Сопоставление спектров позволяет утверждать, что полосы вал. кол. C — O располагаются у эфиров первичных спиртов при 1060, у эфиров вторичных спиртов 1124 и 1130, у эфиров ароматич. спиртов 1216 $см^{-1}$. Во всех спектрах наблюдается интенсивная полоса 1340±10 $см^{-1}$, относящаяся к антисиммет-

рич. плоскому кол. группы BO_3. Поскольку в спектрах комб. расс. триметилбората эта частота отсутствует, авторы делает вывод о высокой степени симметрии молекулы, и о отсутствии вращения вокруг связи B — O. В других боратах симметрия этой группы понижена. Симметричная частота B — O в триметилборате наблюдается лишь в спектрах комб.расс. и равна 728 *см*$^{-1}$. Ю. Е.

53663. **Исследование реакции обмена B_2D_6 — B_5H_9 методом инфракрасной спектроскопии. Кауфман, Коски** (Infrared study of the B_2D_6 — B_5H_9 exchange reaction. Kaufman Joyce J., Koski W. S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 403—405 (англ.)

Методом ИК-спектроскопии исследованы образцы частично дейтерированного пентаборана (**I**), полученные в результате р-ции обмена между B_2D_6 и B_5H_9 при 80°. Образцы **I** содержали 7,5% D (нагрев 4,5 часа), 26,5% D (11,5 часа) и 37% D (24 часа). Исходный диборан (**II**) получен по р-ции $LiAlH_4$ или $LiAlD_4$ с $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. **I** получен пиролизом **II** при 180°. Сравнение полученных спектроскопич. данных с соответствующими масс-спектроскопическими изменениями показывает, что в р-ции участвуют атомы H, не входящие в мостики B — H — B молекулы **I**. Найденная полоса поглощения **I** 5,14 μ обусловлена валентным колебанием B — D. А. З.

53664. **Замечания относительно очистки дейтероэтанов. Ван-Рит** (Remarques concernant la purification des dentéroéthanes. Van Riet R.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1955, Sér. 1, **69**, № 2, 117—122 (франц.)

Указывается, что в ИК-спектрах CH_2DCH_3, а также других дейтероэтанов наблюдаются полосы этилена 943 и 950 *см*$^{-1}$. От этой примеси можно избавиться пропусканием дейтероэтанов над охлажденным жидким бромом. Приводятся ИК-спектры очищ. указанным образом $CH_3 — CH_3$, $CH_2D — CH_2D$, $CH_3 — CH_2D$ и $CD_2H — CD_2H$. Ю. Е.

53665. **Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния дицианоацетилена. II. Миллер, Ханнан, Казинс** (Infrared and Raman spectra of dicyanoacetylene. II. Miller Foil A., Hannan Roy B., Jr, Cousins (Lauren R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2127—2129 (англ.)

Получены ИК-спектр (ИКС) до 320 *см*$^{-1}$ и спектр комб. расс. (СКР) дицианоацетилена. Дано следующее отнесение основных частот в (*см*$^{-1}$): $\Sigma_g^+ \nu_1$ СКР $\sim$2290, вал. кол. $C \equiv N$; ν_2 2119, вал. кол. $C \equiv C$; ν_3 692, вал. кол. C — C; $\Sigma_u^+ \nu_4$ ИКС 2241 (‖), вал. кол. $C \equiv N$; ν_5 1154, вал. кол. C — C; $\pi_g \nu_6$ СКР 504; ν_7 263; $\pi_u \nu_8$ ИКС (⊥) 472 и ν_9 107 (все деф. кол.). Частота $\sim$2290 получена как среднее из резонансного расщепления 2267—2333, а $\nu_9 = 107$ вычислено из комбинационного тона $\nu_6 - \nu_9 = 397$. Остальные наблюдавшиеся частоты почти все интерпретированы как обертоны и составные тоны. Сообщение I см. РЖХим, 1953, 4277. Е. П.

53666. **Инфракрасные спектры ароматических соединений. III. Частота 1045—1185 *см*$^{-1}$ в монозамещенных бензолах. Кросс, Фассел** (The infrared spectra of aromatic compounds. III. The 1045—1185 cm^{-1}. vibration in monosubstituted benzenes. Kross Robert D., Fassel Velmer A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5858—5860 (англ.)

Исследовано изменение частоты 1045—1185 *см*$^{-1}$ в ИК-спектрах монозамещенных бензолов $(C_6H_5)_nM$, где M — атом с валентностью *n*. Наблюдались следующие значения (в *см*$^{-1}$): F 1159, Cl 1082, Br 1070, J 1066, O 1175, S 1080, Se 1064, N 1182, P 1088, As 1075, Sb 1065, Bi 1056, C 1188, Si 1106, Ge 1089, Sn 1075, Pb 1060. Значение частоты изменяется пропорционально квадрату электроотрицательности M (*E*) и для элементов подгрупп *B* может быть выражено соотношением: $E^2 = 2^{-n/4} \{(\nu - 984)/[7,70 + (n - 1) 0,15]\}$. Так как частота 1030 *см*$^{-1}$ в дейтеробензоле относится к плоскому деф. кол. CH, авторы полагают, что и в других соединениях типа $(C_6H_5)_nM$ рассматриваемая частота им ет подобное же отнесение. Ю. Е.

53667. **Исследование влияния замещения на инфракрасный спектр поглощения нафталина. Уэрнер, Кеннард, Рейсон** (An infrared spectroscopic study of naphthalene substitution. Werner R.L., Kennard W., Rayson D.), Austral J.Chem., 1955, **8**, № 3, 346—354 (англ.)

С целью выяснения вопроса о том, как сохраняются в различных производных нафталина ранее найденные частоты, характеризующие деф. кол. C — H в производных бензола с различным типом замещения (Colthup N. B., J. Opt. Soc. America, 1950, **40**, 397), исследованы в области в 700—900 *см*$^{-1}$ ИК-спектры поглощения α- и β-нафтолов, α- и β-нафтиламинов, α- и β-фтор-, α- и β-хлор-, α- и β-бром-, α- и β-иоднафталинов, α- и β-нафтонитрила, α-нафталинсульфокислоты, α-нитронафталина, α-нафтиловой к-ты, β-нафтилбензоата, β-нафтилметилового эфира, β-нафтилэтилового эфира, β-нафтиловой к-ты, 2-нитро-1-нафтиламина, 1-нитро-2-нафтиламина, 1-нитро-2-нафтола, 2-нитро-1-нафтола, 2-нафтол-1-Na-сульфоната, 2-нафтиламин-1-сульфоновой к-ты, 1-амино-4-нитронафталина, 1-нитро-4-оксинафталина, 1-аминонафталин-4-Na-сульфоната, 2-нитро-3-амино, 1-окси-3-нитро-, 1-нитро-3-хлор-, 1-бром-3-нитро-, 1-бром-3-аминонафталинов, 1-аминонафталин-3-сульфоновой к-ты, 1-хлор-3-амино-, 1-фтор-3-нитро-, 1-нитро-3-метокси-, 1-3-динитро-, 1-нитро-3-амино-, 1-нитро-3-окси-, 1-метокси-3-нитронафталинов, 2-аминонафталин-6-сульфоновой к-ты, 2-окси-6-нитро-2,6-диметилнафталинов, 2-окси-6-Na-нафталинсульфоната, 2,6-дибром-, 2-амино-6-нитро-, 2-амино-7-нитро-, 2-нитро-7-хлор-, 2,7-диокси-, 1-амино-8-нитро-, 1-окси-8-нитронафталинов, 1-аминонафталин-8-сульфоновой к-ты, 1-окси-8-нафталинацетамина, 1-окси-5-нитро-, 1-амино-5-нитронафталинов, 1,5-дибромнафталина, 1-аминонафталин-5-сульфоновой к-ты, 1,5-дидейтеро-, 1-нитро-7-окси-, 1-нитро-7-амино-, 1-амино-7-нитронафталинов, 7-оксинафталин-1-сульфоновой к-ты, 1-аминонафталин-7-сульфоновой к-ты, 1-нитро-7-хлор-, 1-амино-6-нитро-, 1-нитро-6-амино-, 1-нитро-6-метоксинафталинов, 1-аминонафталин-6-сульфоновой к-ты, 1-нитро-6-хлор-, 1,2-, 1,4-, 2,3-диметил-, 1,8-, 1,5-, 1,7-, 1,6-диметил- и 2,7-динитронафталинов. В спектрах исследованных соединений, как и в случае производных бензола, найдены полосы, соответствующие различным типам замещения, однако положение этих полос колеблется в бо́льших интервалах частот, чем в случае производных бензола, что объясняется приближенностью представления о нафталине, как о двух ортозамещенных бензольных кольцах. Приведены следующие интервалы, в которых располагаются характерные полосы в различных производных нафталина: α-замещенные, 760—780 (4 рядом стоящие связи C — H незамещ. кольца), 785—810 (3 C — H кольца); β-замещенные, 735—760 (4 C — H), 805—835 (2 C — H), 850—910 (1C—H), 1,2-дизамещенные, 740—775 (4 C — H); 800—840 (2 C—H); 1,3-дизамещенные, 745—775 (4 C — H), 850—890 (1 C — H); 1,4-дизамещенные, 750—770 (4 C — H), 820—835 (2 C — H); 2,3-дизамещенные, 740—770 (4 C — H), 845—880 (1 C — H); 1,5-дизамещенные, 770—795 (3 C—H); 1,8-дизамещенные, 810—825 (3 C — H); 2,6-дизамещенные, 815—830 (2 C — H), 850—910 (1 C — H); 2,7-дизамещенные, 825 — 845 (2 C — H), 850—910 (1 C — H);

1,6-дизамещенные, 775—800 (3 C — H), 810—830 (2 C—H), 830—910) (1 C — H); 1,7-дизамещенные, 730—760 (3 C — H), 820—840 (2 C — H), 850—910 (1 C — H).
В. А.

53668. Колебательные спектры кремнийорганических соединений. I. Винилтрихлорсилан. Ш а л л, Т е р с а к, Б е р д с а л л (Vibrational spectra of organosilicon compounds. I. Vinyltrichlorosilane. S h u l l E. R., T h u r s a c k R. A., B i r d s a l l C. M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 147—150 (англ.)

Получены ИК-спектры газообразного и жидкого $Cl_3Si - CH = CH_2$ (**I**) в области 15—35 μ и спектр комб. расс. жидкого **I** с измерениями поляризации и интенсивностей. Дана интерпретация наблюдаемым частотам и подтверждена симметрия молекулы (C_s). К основным колебательным частотам отнесены (в *см*$^{-1}$): *A′* 3081 (ν_1, вал. в CH_2, антисимм.), 3002(ν_2, вал. в CH), 2970 (ν_3, вал. в CH_2, симм.), 1605 (ν_4, вал. C = C), 1407 (ν_5, деф. в CH_2), 1266 (ν_6, деф. в CH), 993 (ν_7, деф. в CH_2), 731 (ν_8, вал. C — Si), 512 (ν_9, вал. в $SiCl_3$, антисимм.), 454 (ν_{10}, то же, симм.), 355 (ν_{11}, деф. в $SiCl_3$, антисимм.), 330 (ν_{12}, деф. C = C — Si), 212 (ν_{13}, $SiCl_3$ rocking), 188 (ν_{14}, деф. в $SiCl_3$, симм.); симметрия *A″* 1008 (ν_{15}, деф. в CH_2), 977 (ν_{16}, деф. CH), 611 (ν_{17}, $C = CH_2$), 611 (ν_{18}, вал. $SiCl_3$, антисимм.), 223 (ν_{19}, $SiCl_3$, деф.), 149 (ν_{20}, деф. в $SiCl_3$, антисимм.), 82 (торз. C — $SiCl_3$, ν_{21}).
Ю. Е.

53669. Изучение летучих растительных веществ. CXXXIV (1). Инфракрасные спектры поглощения ионов и метилиононов. Н а в, Л е к о н т (Études sur les matières végétales volatiles CXXXIV (1). Spectres d'absorption infrarouge d'ionones et de méthylionones. N a v e s Y v e s-R e n é, L e c o m t e J e a n), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7-8, 964—967 (франц.)

Получены ИК-спектры производных α-иононов

$CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2 - CH - C(CH_3) = CH$ с заместителями $- CH = CH - CO - CH_3$ (**I**), $- CH = CH - CO - CH_2 - CH_3$ (**II**), $- CH = C(CH_3)CO - CH_3$ (**III**), и β-ионов $CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2 - C = C(CH_3) - CH_2$ с теми же заместителями (соответственно **IV**, **V**, **VI**). Показано, что сопряжение связей C = O и C = C вызывает понижение частоты C = O до 1670 *см*$^{-1}$ в **I**- **III**, тогда как частота C = C боковой цепи в **III** равна 1666 *см*$^{-1}$, а **I** и **II** на 19 и 13 *см*$^{-1}$ ниже. Повышение частоты C = C в **III** объясняется тем, что это соединение имеет *транс*-, а **I** и **II**—*цис*-конфигурации. Сопряжение связей C = C цепочки и кольца в производных β-ионона вызывает понижение частоты C = O до 1660—1664 *см*$^{-1}$, частота C = C в **IV** и **V** равна 1590 и 1622 *см*$^{-1}$. Автор объясняет это нарушением сопряжения из-за введения группы CH_3 к β-углеродному атому. В области 960—1000 *см*$^{-1}$ у α-иононов найдена частота ~990*см*$^{-1}$ (у **III** 976 *см*$^{-1}$), у β-иононов — частоты 980 и 968*см*$^{-1}$. Вероятно, наличие двух полос указывает на *транс*-строение некоторых молекул (напр., **III**). К колебаниям кольца можно отнести частоты 828 у **I**, 818 у **II**, 815 и 833 у **III**. Кроме отмеченных частот, в α-иононах всегда наблюдаются интенсивные полосы в области 730—740 *см*$^{-1}$. Отмечается повышение деф. частот C — H у двойной связи до 895—897 *см*$^{-1}$ в **III** и **VI** (обычно 830 *см*$^{-1}$), вызванное сопряжением со связью C = O. Полученные результаты сопоставляются со спектрами семикарбазонов и 2,4-динитрофенолгидразонов α- и β-иононов. Показано, что соединения с группой $- CH = CH -$ в боковой цепи характеризуются частотами 965—980 *см*$^{-1}$, но для изометилиононов они понижаются до 880—890 *см*$^{-1}$ благодаря сопряжению со связью C = N. Семикарбазоны α-иононов имеют также частоты 1059, 1240 и 1345 *см*$^{-1}$, а β-иононы соответственно 1234 (1255) и 1348 *см*$^{-1}$; 2,4-динитрофенилгидразоны обеих форм иононов имеют частоты 1293—1295 *см*$^{-1}$. Сообщение CXXXIII, РЖХим, 1956, 13001.
Ю. Е.

53670. Исследование основания Бетти (2-оксинафтилфениламинометана) с помощью инфракрасных спектров. К а р а с с и т и, Ф а б б р и (Ricerche sulla base di Betti (β-naftolbensilammina) nello spettro ultrarosso. C a r a s s i t i V., F a b b r i G.), Boll. Scient. Fac. chim. industr. Bologua, 1954, **12**, № 3 bis, 160—161 (итал.)

На основании изучения ИК-спектра 2-оксинафтилфенилметиламина (**I**) авторы приходят к выводу о наличии взаимодействия между атомом O и атомом N аминогруппы с образованием водородной связи NH — O. В спектре **I** наблюдается диффузная полоса 3,4—3,6 μ, которой нет в спектре β-нафтилфениламинометана. Вместе с тем характеристич. частоты группы NH_2 в этих молекулах очень близки друг к другу. Сравнение спектра **I** со спектром β-нафтола (**II**) показывает отсутствие в спектре **I** частоты, близкой к частоте OH в **II**.
Е. Н.

53671. Изучение *цис*- и *транс*-изомеров некоторых жирных кислот состава C_{18} с помощью инфракрасных спектров. А л е р с, Б р е т т, М а к-Т а г г а р т (An intra-red study of the *cis*- and *trans*-isomers of some C_{18} fatty acids. A h l e r s N. H. E., B r e t t R. A., M c T a g g a r t N. G.), J. Appl. Chem., 1953, **3**, Oct., 433—443 (англ.)

Сняты ИК-спектры поглощения следующих жирных к-т в области 2—15 μ: стеариновой (**I**), олеиновой (**II**), элаидиновой (**III**), рицинолеиновой (**IV**), рициноэлаидиновой (**V**), 9,12-линолевой (**VI**), 9,12-линолэлаидиновой (**VII**), 9, 12, 15-линоленовой (**VIII**), 9, 12, 15-линоленэлаидиновой (**IX**), 9,11-линолевой (**X**), 10, 12-линолевой (**XI**), α-элеостеариновой (**XII**), β-элеостеариновой (**XIII**), α-паринаровой (**XIV**) и β-паринаровой (**XV**). В ИК-спектрах всех к-т наблюдались следующие характерные частоты: 3,5 μ вал. кол. C — H и ассоциированной группы OH в карбоксильных группах, 5,84 μ вал. кол. C = O в HOOC; 7,0 деф. кол. в CH_2- и CH_3-группах, 8,0 μ вал. кол. C — O в группе HOOC, 10,5 μ деф. кол. OH в COOH, колебания C — C ~14 μ. Наиболее характерной, чувствительной к изменениям в положении кратных связей, является область 10 μ. У к-т **III** и **V** наблюдается полоса 10,33 μ (0.601) (в скобках коэфф. экстинции), характерная для *транс*-формы, у к-т **VI** и **VII** наблюдаются полосы у 10,33 и 14,8 μ. Это указывает на *цис-цис*-строение **VI** и *транс*-**VII**. В спектре **VIII** не наблюдается частоты ~10,33 μ, что указывает на три-*цис*-строение этой к-ты, в **IX**, напротив, имеется полоса 10,33 (1,53), величина коэфф. экстинции указывает на три-*транс*-конфигурацию. В спектре **X**, полученной из **V**, имеется полоса 10, 12 (1,27), указывающая на *транс-транс*-строение, но в образце **X**, полученном из **IV**, имеется две полосы 10, 17 (0,45) и 10,53 μ (0,501), которые указывают либо на *цис-цис*-, либо на *цис-транс*-конфигурацию. К-ты типа **XI** были получены тремя путями: дегидратацией касторового масла, из **VII** изомеризацией щелочью и из **VI** тем же путем. В первых двух обнаружены интенсивные полосы у 10,33 μ, указывающие на *транс-транс*-строение, в последней присутствуют две слабые частоты 10,17 и 10,53 μ (*цис-транс*-строение). В спектре **XIII** наблюдается полоса 10,06 (1,955), указывающая своим положением и интенсивностью на наличие сопряжения и три-*транс*-конфигурацию. В спектре **XII** имеются частоты 10,09 (1,425) и 10,37 (0,416), что указывает на

присутствие, по крайней мере, одной группы *цис-* и двух *транс*-строения. Аналогичные полосы для **XIV** и **XV** свидетельствуют о четыре-*транс*-строении **XIV** и *цис*-три-*транс*-**XV**. Ю. Е.

53672. Инфракрасные спектры и кристалличность. Часть I. Полиэфиры. Дейвисон, Кориш (Infrared spectra and crystallinity. Part I. Polyesters. Davison W. H. T., Corish P. J.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2428—2431 (англ.)

Изучаются различия между ИК-спектрами кристаллич. и аморфных полиэфиров: полиэтиленсукцината, полибутан-диол-1,4-сукцината, полиэтиленадипата, полибутан-диол-1,4-адипата, полиэтиленсебацата и полибутан-диол-1,4-себацата. Существенные различия между соответствующими спектрами наблюдаются только в области 700—900 $см^{-1}$, в которой появляются новые полосы при кристаллизации. В других областях наблюдаются небольшие смещения и сужение частот. Авторы объясняют эти изменения переходом кислотной части молекул в *транс*-форму. Интенсивные полосы 720—800 $см^{-1}$ отнесены к неплоским деф. кол. групп CH_2. В расплавленном состоянии этих полос нет. Вероятно, в этом состоянии молекулярные цепочки ориентированы самым беспорядочным образом, благодаря возникновению огромного числа поворотных изомеров. Ю. Е.

53673. Спектр комбинационного рассеяния иона гидрония. Мулхаупт, Хорниг (Raman spectrum of the hydronium ion. Mullhaupt J. T., Hornig D. F.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 169 (англ.)

Сняты спектры комб. расс.в области 300—3700 $см^{-1}$ кристаллич. OH_3ClO_4, полученного путем добавления к безводн. $HClO_4$ 72% $HClO_4$. Наблюдалась диффузная широкая полоса между 2460—3600 $см^{-1}$, а также полоса 1500—1690 $см^{-1}$. Авторы полагают, что эти полосы относятся к вал. и деф. кол. иона OH^+_3. Ю. Е.

53674. Спектры комбинационного рассеяния алифатических хлористых соединений. I. Хлорэтаны и хлорпропаны. Гердинг, Харинг (Raman spectra of aliphatic chlorine compounds. I. Chloroethanes and chloropropanes. Gerding H., Haring H. G.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 7, 841—875 (англ.)

Получены спектры комб. расс. с измерением интенсивности и степени поляризации следующих алкилхлоридов: 1,1-дихлор-, 1,1,2-трихлор-и 1,1,2,2-тетрахлорэтанов; 1,2-, 2,2-дихлор-, 1,1,1-, 1,1,2-, 1,2,2-, 1,2,3-трихлор-, 1,1,1,2-, 1,1,2,2-, 1,1,2,3-, 1,1,3,3-, 1,2,2,3-тетрахлор-, 1,1,1,2,2-, 1,1,1,2,3-, 1,1,2,2,3-, 1,1,2,3,3-пентахлор-, 1,1,1,2,2,3-, 1,1,1,2,3,3-, 1,1,1,3,3,3-гексахлор-, 1,1,1,2,2,3,3-гептахлор- и октахлорпропанов. Сопоставление опытных и литературных данных позволило найти ряд характеристич. признаков отдельных молекулярных групп. Группа CH_3 имеет деполяризованную линию в области 1440—1460 $см^{-1}$ (δ_{as}) слабую линию ~1385 $см^{-1}$ (δ_s) и интенсивные линии вал. кол. 2940 (ν_s (CH)) и 3000 $см^{-1}$ (ν_{as} (CH)). Группа CH_2Cl характеризуется деполяризованной частотой 1420—1442 $см^{-1}$ ($\delta_{as}(CH_2)$, которая при увеличении числа атомов Cl у соседнего атома C несколько понижается в пределах отмеченной области. Соответствующая частота $\delta_s(CH_2)$ в CH_2Cl находится между 1260—1300 $см^{-1}$, но мало характеристична; частоты C — H 2965 (ν_s) и 3000 $см^{-1}$ (ν_{as}). Последние растут с ростом числа атомов Cl в молекуле. В группе CHCl наблюдается малоинтенсивная линия 1300—1340 $см^{-1}$ (δ (CH)) и частота 2960—2980 $см^{-1}$ (ν(CH). Для группы $CHCl_2$ характерна частота у 3000 $см^{-1}$ с $\rho \approx 0,3—0,4$. Если группа CH_2 расположена в середине молекулы, ее частота ν (CH) мало отличается от соответствующих частот группы CH_3, но деформационные колебания представлены частотами 1330 (δ_s) и 1410—1430 $см^{-1}$ (δ_{as}). Валентные частоты C — C в хлорэтанах расположены в области 950—1100 $см^{-1}$ (слабая линия). При переходе от CH_3CH_3 к CCl_3CH_3 (замена H на Cl в одной метильной группе) частота возрастает с увеличением числа атомов Cl, но при дальнейшей замене H на Cl в другой группе CH_3 понижается. Максим. частота наблюдается у $CHCl_2CH_3$ 1086 $см^{-1}$. Повышение частоты C — C, несмотря на увеличение масс, объясняется индуктивным эффектом атома Cl, вызывающим повышение прочности связи C — C. При замене H на Cl во второй группе CH_3 возникает положительный заряд на обоих атомах C, что ослабляет связь C — C. В хлорпропанах наблюдаются две нехарактеристичные частоты C — C — одна (с меньшей частотой) более интенсивна и деполяризована, другая симметричная, малоинтенсивная. Частоты вал. кол. C — Cl расположены в области 500—900 $см^{-1}$, а деф. кол 100—500 $см^{-1}$. Характерных частот в этих областях не найдено, кроме частоты в области 330—440 $см^{-1}$, наблюдаемой в группах $>CCl_2$ и CCl_3. Ю. Е.

53675. Спектры комбинационного рассеяния этиленхлоргидрина и *н*-пропилхлорида в газообразном состоянии. Мазумдер (On the raman spectra of ethylene chlorhydrin and *n*-propyl chloride in the vapour state. Mazumder Monomohan), Indian J Phys., 1955, **29**, № 8, 361—368 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. этиленхлоргидрина (**I**) и *н*-пропилхлорида (**II**) в парах и в жидком состоянии при различных т-рах. В **I** отношение интенсивностей линий 750 и 662 $см^{-1}$ при переходе в газообразное состояние изменяется скачком, от 0,6 до 1,0, а при дальнейшем нагревании от 130 до 180° — от 1,0 до 5,0, а интенсивность линии 662 $см^{-1}$ падает до 0,5, тогда как в жидкости при нагревании от 30 до 130° изменения невелики (0,5—0,6). Несмотря на вымораживание линии 750 $см^{-1}$ при —100° эти изменения нельзя объяснить только существованием двух поворотных изомеров. Авторы постулируют сильное межмолекулярное взаимодействие в жидком состоянии. В **II** изменения отношения интенсивностей линии малы, но зато наблюдается значительное смещение частот от 728 до 742 $см^{-1}$ и от 648 до 663 $см^{-1}$ при переходе в парообразное состояние. Линия 742 $см^{-1}$ приписана свободным молекулам, а 663 $см^{-1}$ — ассоциированным. В **I** в газе устойчива только одна конфигурация молекул, молекулы другой конфигурации устойчивы только при взаимодействии соседних молекул; в жидкости присутствуют оба типа молекул, а в твердом состоянии имеется только вторая конфигурация. В **II** относительные изменения интенсивностей линий плохо укладываются в рамки теории поворотной изомерии. Различие изменений спектров **I** и **II** объясняется межмолекулярным взаимодействием групп OH в **I**, тогда как в **II** взаимодействуют атомы Cl. Е. П.

53676. Отнесение частот спектра комбинационного рассеяния метил- и этилбензоатов и этилциннамата. Пураник (Assignment of the Raman frequencies of methyl and ethyl benzoates and ethyl cinnamate. Puranik P. G.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A 42**, № 6, 326—330 (англ.)

Получены спектры комб. расс. метил- (**I**) и этилбензоатов (**II**) и этилциннамата (**III**). Линии 619, 1004, 1027, 1161, 1181, 1603 и 3067 $см^{-1}$ в **I** и 617, 1002, 1026, 1160, 1172, 1603 и 3066 $см^{-1}$ в **II** приписаны колебаниям фенильного кольца. Валентные колебания C — H алифатич. групп 1450 и 1500 $см^{-1}$ в **I** и 2934, 2978, 1367, 1454 и 1498 $см^{-1}$ в **II**. Линии 1181, 1280 и 1724 $см^{-1}$ в **I** и 1172, 1278 и 1719 $см^{-1}$ в **II** отнесены к группам —COOR, а 1205, 1270 и 1639 $см^{-1}$ в **III** при-

писаны колебаниям групп $>C=C$; линии 138, 170, 217, 359 и 535 в I, 192, 331 и 384 в II приписаны межмолекулярным колебаниям. Е. П.

53677. **Спектры комбинационного рассеяния гетероциклических соединений. II. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Коробицына И. К., Кондратьева Г. Я., Юрьев Ю. К.,** Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 12, 103—108

Получены спектры комб. расс. с фотометрич. оценкой интенсивности линий следующих соединений: фурана, Δ^3-дигидрофурана, тетрагидрофурана, 2, 2, 5, 5-тетраметилфуранидина, Δ^2-дигидропирана, тетрагидропирана и 1,4-диоксана. Сопоставление спектров и литературных данных позволило установить характеристич. частоты полносимметричных колебаний циклов. Для этих частот были измерены интегральные интенсивности и ширины линии. Установлено, что интенсивность полосы закономерно понижается при переходе от менее жесткого к более жесткому циклу: циклогексан 801 (250 ед.), тетрагидропиран 816 (242), диоксан 835 (223), а значение частоты в соответствии с теорией повышается. Для 6-членных циклов ширина линий остается в пределах ошибок опыта постоянной, для 5-членных — уменьшается с жесткостью цикла. Интенсивность частот $C=C$ в спектрах исследованных соединений близка (125 ед.) к величинам для изолированных связей $C=C$ алкенов и цикленов. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 42651. Ю. Е.

53678. **Интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния. IV. Правило сумм интенсивностей линий комбинационного рассеяния и отнесение частот CH_3CN, CD_3CN, CH_3CCl_3 и CD_3CCl_3. Эванс, Бернстейн** (Intensity in the Raman effect. IV. Raman intensity sum rules and frequency assignments for Cn_3CN, CD_3CN, CH_3CCl_3 and CD_3CCl_3. Evans J. C., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1746—1755 (англ.)

Измерены ИК-спектры жидких и газообразных CD_3CN и CD_3CCl_3, стандартные интенсивности и степени деполяризации линий в спектрах комб. расс. CH_3CN, CD_3CN, CH_3CCl_3 и CD_3CCl_3 и произведено отнесение наблюдаемых частот. Получены следующие наборы для основных частот исследованных молекул: CH_3CN 2941 (ν_1, a_1; стандартная интенсивность 4,74), 2248 (ν_2, a_1; 1,62), 1371 (ν_3, a_1; 0,20), 919 (ν_4, a_1; 0,14), 3001 (ν_5, e; 0,96), 1443 (ν_6, e; 0,13), 1047 (ν_7, e; 0), 378 (ν_8, e; 0,06); CD_3CN 2112 (ν_1, a_1; 1,86), 2258 (ν_2, a_1; 2,58), 1103 (ν_3, a_1; 0,06), 834 (ν_4, a_1; 0,14), 2258 (ν_5, e; 0,42, перекрывается ν_2), 1041 (ν_6, e; 0,09), 850 (ν_7, e; 0), 348 (ν_8, e; 0,32); CH_3CCl_3, 2938 (ν_1, a_1; 4,18), 1378 (ν_2, a_1; 0,04), 1067 (ν_3, a_1; 0,19), 521 (ν_4, a_1; 0,74), 343 (ν_5, a_1; 0,13), 3005 (ν_7, e; 3,39), 1444 (ν_8, e; 0,44), 1081 (ν_9, e; 0,15), 712 (ν_{10}, e; 0,50), 343 (ν_{11}, e; 0,11, перекрывается ν_5), 239 (ν_{12}, e; 0,12); CD_3CCl_3 2132 (ν_1, a_1; 1,37), 1137 (ν_2, a_1; 0,01), 974 (ν_3, a_1; 0,11), 503 (ν_4, a_1; 0,81), 335 (ν_5, a_1; 0,13), 2256 (ν_7, e; 0,36), 1043 (ν_8, e; 0,08), 916 (ν_9, e; 0,18), 657 (ν_{10}, e; 0,44), 315 (ν_{11}, e; 0,30), 231 (ν_{12}, e; 0,51). Основная частота ν_6 в спектрах CH_3CCl_3 и CD_3CCl_3 не наблюдалась. Найденные основные частоты исследованных соединений хорошо удовлетворяют правилу произведений, а их интенсивности — правилам сумм. При вычислении последних в интенсивности линий ν_1 и ν_2 CH_3CN и CD_3CN, ν_8 CH_3CCl_3 и ν_1 CD_3CCl_3 включены интенсивности близлежащих обертонов, усиленных за счет резонанса Ферми. Расхождение с правилом сумм имеет место для интенсивностей вырожденных колебаний в CH_3CN и CD_3CN, что объясняется значительным изменением вращательных частот симметрии e при дейтерировании. В случае CH_3CCl_3 и CD_3CCl_3 соответствующие изменения значительно меньше. Сообщение, III, см. РЖХим, 1956, 46048. В. А.

53679. **Инфракрасный спектр сероводорода в интервале 2200—2800 $см^{-1}$. Аллен, Блейн, Плайер, Кросс** (Infrared spectrum of hydrogen sulfide from 2200—2800 cm^{-1}. Allen Harry C., Jr, Blaine L. R., Plyer Earle K., Cross Paul C.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 35—38 (англ.)

Получен спектр поглощения H_2S в области 2200—2800 $см^{-1}$ при большом разрешении. Наблюдаемые линии могут быть отнесены к двум полосам с возбужденными состояниями (0, 2, 0) и (1, 0, 0). Сильное поглощение в высокочастотной области спектра приписывается переходу (0, 0, 0) → (1, 0, 0). Приведены значения параметров A^*, B^*, C^* в состояниях (0, 2, 0) и (1, 0, 0). В. Д.-К.

53680. **Международный съезд по молекулярной спектроскопии.**— (Internationale Tagung für Molekularspektroskopie in Oxford. vom 7.7 bis 11. 7.1955.—), Angew. Chem., 1956, **68**, № 5, 183—184 (нем.)

53681. **Применение молекулярных пучков для радиоспектроскопического изучения вращательных спектров молекул. Басов Н. Г., Прохоров А. М.** Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **27**, № 4 (10), 431—438

Рассмотрены методы использования молекулярных пучков для исследования вращательных спектров молекул. Применение молекулярных пучков позволяет получать узкие спектральные линии с шириной ~ 7 *кгц* и дает возможность изучать вращательные спектры в-в, которые при нормальных условиях находятся в твердом состоянии. А. З.

53682. **Микроволновый спектр и плоская структура формамида. Керленд,** (Microwave spectrum and planarity of formamide. Kurland R. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2202—2203 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 14—33 *кМгц* измерены частоты переходов $0_{00}\to 1_{01}$; $2_{02}\to 1_{11}$; $3_{13}\to 4_{04}$; $4_{14}\to 4_{13}$; $5_{15}\to 5_{14}$; $6_{16}\to 6_{15}$ и $7_{16}\to 6_{25}$ в формамиде. Квадрупольная сверхтонкая структура разрешена для перехода $0_{00}\to 1_{01}$ и частично разрешена для переходов Q-ветви. При определении вращательных постоянных в случае линий Q-ветви вводилась поправка на центробежное возмущение вида $[J(J+1)]^2$. Найдены значения моментов инерции $I_a=6{,}952$; $I_b=44{,}448$; $I_c=51{,}407$ ат. ед. массы $\times A^2$. Малая величина $\Delta=I_c-(I_a+I_b)=0{,}007$ ат. ед. массы$\times A^2$ свидетельствует о плоской структуре молекулы формамида. Т. Б.

53683. **Уширение спектральных линий линейных молекул вследствие давления. II. Теория. Смит, Лакнер, Волков** (Pressure broadening of linear molecules. II. Theory. Smith William V., Lackner H. A., Volkov A. B.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 389—396 (англ.); исправление опечаток, J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1559

Большие значения эффективного диаметра столкновений d, обнаруженные при исследовании ширины линий микроволновых спектров линейных молекул, не могут быть объяснены в приближении лишь резонансных столкновений (РС) теории Андерсона (Anderson P. W., Phys. Rev., 1949, **76**, 647). Общая теория и метод расчета Андерсона применены для определения d при диполь-дипольном взаимодействии первого порядка полярных молекул с учетом как РС, так и нерезонансных столкновений (НРС). При этом уд. поперечное сечение столкновений значительно больше при РС, однако наличие большого числа НРС благодаря больцмановскому распределению молекул делает их существенными. Определенные теоретически значения d в случае OCS: 10,0A при 195° K и 9,0 A при 476° K для перехода $J=1\to 2$ и 10,8 A; 8,9 A соответственно для перехода $J=5\to 6$ хорошо согласуются с опытом. При

промежуточных значениях т-ры d определено путем интерполяции рассчитанных значений при предположении $d \sim T^{-n}$. Согласие с опытом хорошее: 0,1—0,4А. Значения d, определенные для BrCN, 22,0А при 228°K и 19,3А при 373° K в случае $J = 2 \to 3$ также согласуются с эксперим. Обнаружено подтверждаемое опытом в случае OCS возрастание d с ростом J излучающей молекулы; для BrCN возрастание больше, чем для OCS. Качеств. исследование показывает, что d должен расти с ростом J вплоть до J, соответствующему максимуму распределения Больцмана при данной т-ре, после чего d уменьшается с J. Температурная зависимость d определяется температурной зависимостью уд. диаметра столкновений $d(J_2)$ (J_2 — квантовое число неизлучающей молекулы, участвующей в столкновении) и температурной зависимостью распределения Больцмана молекул по состояниям J_2. Для объяснения наблюдаемой температурной зависимости d необходимо наряду с диполь-дипольным учесть также квадруполь-дипольное взаимодействие молекул. Сравнение эксперим. зависимости $d \sim T^{-0.5}$ для BrCN с теоретич. при учете двух типов взаимодействия дало $Q/e = 5,7 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}. В случае OCS эксперим. зависимость $d \sim T^{-0.2}$ показывает, что более существенным при малых J является квадруполь-дипольное взаимодействие, дающее требуемую зависимость d от T, при этом найдено $Q/e = 2,4 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}. Сообщение I, см. РЖХим, 1955, 7025. Т. Б.

53684. **Спектры ядерного магнитного резонанса метилпиридинов.** Бейкер (Nuclear magnetic resonance spectra of methyl pyridines. Baker Edward B.), J. Chem. Phys, 1955, **23**, № 10, 1981—1982 (англ.)

Исследования велись на частоте 30 *Мгц*. Наблюдалась тонкая структура спектров протонного резонанса, обусловленная хим. сдвигом (ХС) и спин-спиновым взаимодействием протонов. Получены следующие результаты (после положения протона указан соответствующий ХС, вычисленный по отношению к чистой воде и умноженный на 10^6, константа спин-спиновой связи I выражена в *кгц*): пиридин αH —3,4; βH и γH —2,0; α-пиколин αH —3,2; βH и γH —1,9; αCH_3 + 2,6; β-пиколин αH—3,2; βH и γH —2,0; βCH_3 +3,0; γ-пиколин αH —3,2; βH —1,7; γCH_3 +3,0; $I_{\alpha\beta} = 4,1$; αα'-лутидин (I) βH —1,7; γH —2,1; αCH_3 +2,4; $I_{\beta\gamma} = 6$; αβ-лутидин αH — 3,3; βH и γH — 2,0; αCH_3 + 2,5; βCH_3 + 2,9; αγ-лутидин αH —2,9; βH —1,6; αCH_3 +2,7; γCH_3 +3,0; $I_{\alpha\beta} = 4,1$; αγα'-коллидин βH —1,7; αCH_3 +2,4; γCH_3 +2,7. ХС соответствуют монотонному изменению плотности заряда в последовательности орто, пара, мета. С точностью до 10^{-7} выполняются соотношения αH—βH= = 3 (αCH_3 — βCH_3) и βH — γH = 3 (βCH_3 — γCH_3). Это согласуется с допущением, что на один протон CH_3-группы приходится втрое меньший заряд, чем на кольцевой протон в том же месте. Для **I** выполняется соотношение $I : \delta \approx 1/2$, где δ — ХС. Относительные величины находятся в согласии с предположением, что электронная плотность, соответствующая связи мета—пара, больше, чем орто—мета. Л. Ш.

53685. **Измерение скорости реакции обмена электрона с помощью спектров ядерного магнитного резонанса.** **Брус, Норберг, Уэйсман** (Measurement of the rate of an electron exchange reaction by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Bruce C. R., Norberg R. E., Weissman S. I.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 473—475 (англ.)

Исследована р-ция обмена электрона между N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамином (**I**) и вурстеровским синим (**II**), получающимся из **I** при добавлении одного электрона. У **I** в подкисленной D_2O при pH 3,2 наблюдаются две линии протонного резонанса с шириной ∼ 0,4 *мгс*, обусловленные протонами кольца и метильных групп. При добавлении малых кол-в **II** обе линии расширяются пропорционально конц-ии **II**. Линии протонов из H_2O и CH_3COO^- с ширинами 0,4 и 0,2 *мгс* остаются неизменными. Авторы считают, что расширение линий **I** обусловлено обменом и не связано с парамагнитной релаксацией. При конц-ии **II** $2 \cdot 10^{-3}$ *M* ширина линий H из CH_3 достигает 7 *мгс*. Линейная зависимость ширины от конц-ии **II** показывает, что р-ция 1-го порядка по **II**. При предположении, что р-ция также 1-го порядка по **I**, константа скорости равна $k = 2,5 \cdot 10^4$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Описанный метод применим к р-циям обмена электронов с $k > 3 \cdot 10^3$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Константа скорости вычислялась по ф-ле $k = \pi\Delta V / \sqrt{3}A$, где ΔV — полуширина линии, A — конц-ия **II**. М. Д.

53686. **Квантовомеханический анализ явления спинового эхо.** **Дас, Шаха, Рой** (Quantum-mechanical analysis of spin-echo phenomena. Das T. P., Saha A. K., Roy D. K.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, № 1170, 407—421 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 4185.

53687. **Влияние давления на ядерный квадрупольный резонанс.** **Дотрепп, Дрейфус** (Effet de la pression sur la résonance quadrupolaire nucléaire. Dautreppe Daniel, Dreyfus Bernard), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 13, 795—798 (франц.)

Исследована зависимость чисто квадрупольного резонанса Cl^{35} в *n*-$C_6H_4Cl_2$ от давления (P) при P до 900 *кг/см*^{2}. При $T \approx 22°$ найдено $(d\nu_Q/dP)_T = + 33$ *гц/кГ см*$^{-2}$. Это изменение можно объяснить зависимостью частот комб. расс. от давления (Fruhling, Ann. Physik, 1951, **6**, 401). Согласно Байеру (Bayer, Z. Phys., 1951, **130**, 227), $\nu_Q = f(\nu_1, \nu_2, \ldots, T)$, где ν_i — частоты комб. расс. Авторы показывают, что если ν_i зависят от T и P, то $A/C = \alpha/\chi$, где α и χ — коэфф. теплового расширения и изотермич. сжатия соответственно, $C = (d\nu_Q/dP)_T$, $A = (d\nu_Q/dT)_P - \partial f/\partial T$, ($\partial f/\partial T$ соответствует эффекту Байера). Если вычислить A из данных предыдущей работы (РЖХим, 1956, 175), то это отношение равно $4,5 \cdot 10^5$ ед. CGS. Если принять α и χ такими же, как для нафталина, то $A/C \approx 1.6 \cdot 10^{-5}$ ед. CGS, что указывает на правильность истолкования результатов. Л. Ш.

53688. **Квадрупольное расширение линии магнитного ядерного резонанса в жидкостях.** **Эйан** (L' élargissement quadrupolaire des raies de résonance magnétique nucléaire dans les liquides. Ayant Yves), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 19, 1876—1878 (франц.)

Применяя теорию флюктуационных явлений, автор рассчитывает расширение линий магнитного ядерного резонанса, обусловленное наличием квадрупольного момента ядра. Если время корреляции τ_c таково, что $\tau_c^{-1} \gg \omega_0$, где ω_0 — частота магнитного резонанса, то форма линии описывается функцией Лоренца. Произведен расчет для случаев $I = 1$, $3/2$, $5/2$. Р. Ф.

53689. **Связь частот ядерного квадрупольного взаимодействия с потенциалами полярографической полуволны.** **Айрдейл** (Correlation of nuclear quadrupole interaction frequencies with polarographic half-wave potentials. Iredale T.), Nature, 1956, **177**, № 4497, 36—37 (англ.)

Найдена линейная зависимость между частотами ядерного квадрупольного взаимодействия и потенциалами полярографич. полуволны арилиодсоединений при pH 7. Отклонения от линейности наблюдаются у иоданилинов. Автор считает, что потенциал полуволны является мерой поля в области, отдаленной от ядер,

но изменения его могут быть того же порядка, что и изменения квадрупольных частот. А. З.

53690. Магнитная восприимчивость комплексов двухвалентного железа с α-диимином. Соне, Кисита, Като (Magnetic susceptibilities of ferrous α-diimine complexes. Sone Kôzô, Kishita Michihiko, Kato Michinobu), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 5, 104—105 (англ.)

Методом Гуи измерена магнитная восприимчивость комплексов Fe(2+) с α-дииминами (РЖХим, 1955, 1951) в твердом состоянии $[Fe(NR' = CRCR = NR')_3]X_2$. При $R = R' = CH_3$, X = J $\chi \cdot 10^6 = -0{,}370$. Для тригидрата при R = H, $R' = CH_3$, X = J $\chi \cdot 10^6 = -0{,}317$; гептагидрата комплекса с α, α'-дипиридилом—0,385. Найденный диамагнетизм исследованных соединений подтверждает предположение, что в этих в-вах, так же как в соединениях Fe(2+) с α,α'-дипиридилом и *о*-фенантролином, связи Fe—N должны быть прочными ковалентными гибридными d^2sp^3-связями, образование которых вызывает стабилизацию неустойчивых молекул дииминов. М. П.

53691. Магнетохимические исследования. XIV. Магнетохимическое изучение соединений двухвалентного типа Me(+1) Hal, Ni (+2) Hal₂. Асмуссен, Солинг (Magnetochemische Untersuchungen an Nickel (II)-Verbindungen vom Typus Me(I)-Hal, Ni (II)-Hal_2. Asmussen R. W., Soling H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1-6, 3—12 (нем. *M*)

Методом Гуи при напряженности поля от 700 до 8000 э в интервале т-р 85—600° K измерена магнитная восприимчивость соединений: $[RbCl, NiCl_2]$ (**I**); $[CsCl, NiCl_2]$ (**II**); $[CH_3NH_3Cl, NiCl_2]$ (**III**); $[н\text{-}C_3H_7NH_3Cl, NiCl_2]$ (**IV**); $[C_5H_5NHCl, NiCl_2]$ (**V**); $[RbBr, NiBr_2]$ (**VI**); $[CsBr, NiBr_2]$ (**VII**); $[C_5H_5NHBr, NiBr_2]$ (**VIII**). Для **I**—**VIII** справедлив закон Кюри — Вейсса $\chi_M = C/(T + \theta)$. Значение θ падает как у хлоридов, так и у бромидов при возрастании ионного радиуса одновалентного металла, что авторы объясняют «магнитным разбавлением» решетки. Значение θ и эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора) при комнатной т-ре равны соответственно **I** —112,4, 2,951; **II** —76,2, 3,013; **III** —60, 3,18, **IV** —40, 3,13; **V** —36,0, 3,212; **VI** —156,4, 2,840; **VII** —101,3, 2,942; **VIII** —32,1, 3,221. Магнитные моменты указывают, что основное состояние Ni^{2+} во всех соединениях триплетное. Наиболее вероятным авторы считают, что исследованные соединения имеют октаэдрич. строение со связями ион-ионными или же промежуточными между ион-ионными и d^2sp^3-ковалентными. Измерена при 292° K магнитная восприимчивость Rb_2NiCl_4 $\chi_M^{корр} \cdot 10^6 = 4117$, откуда $\mu_{эфф} = 3{,}11\mu_B$. Сообщение XIII, РЖХим, 1956, 38726. В. Б.

53692. Сравнительное изучение магнитной восприимчивости соединений палладия и платины. Белова В. И., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 31,39—43

Измерена магнитная восприимчивость ряда соединений 2-валентного Pd и нескольких соединений 2-валентной Pt. Найдены значения $\chi_{моль} \cdot 10^6$: $K_2[PdCl_4]$ —132,3; $(NH_4)_2[PdCl_4]$ —126,7; $K_2[Pd(NO_2)_4]$ — 74,2; *транс*-$[Pd \cdot (NH_3)_2Cl_2]$ —83,6; *транс*-$[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$—1,0—; *транс*-$[PdPy_2Cl_2]$ —145,4 [$Py - C_5H_5N$]; $[PdEnCl_2]$ —99,8 (En—$C_2H_4(NH_2)_2$); $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ —123,0; $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ —108,4; $[PdPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$ —282,7; $[PdEn_2]Cl_2$ —150,7; $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ —158,8; $[PdPy_4][PdCl_4]$ —280,7; $[PdEn_2][PdCl_4]$ —183,0; *транс*-$[PtPy_2Cl_2]$ —159,9; $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$ —262,4; $[PtPy_4][PtCl_4]$ —313,9; $[PtEn_2] \cdot [PtCl_4]$ —215,3. Найденные значения диамагнитной восприимчивости (ДВ) на связь Pd с Cl NO_2, NH_3, Py, En сопоставлены с ранее найденными связевыми ДВ Pt. Отмечено, что для димерных соединений Pd и Pt эксперим. величины ДВ по абс. значению ниже, чем рассчитанные из связевых ДВ. Высказано предположение о наличии в этих соединениях дополнительных связей особого типа. Проведено сопоставление значений ДВ аналогичных соединений Pd и Pt. Показано, что разность в значениях ДВ сохраняется при переходе от одного типа соединений к другому почти постоянной и примерно равна разности значений ДВ, вычисленных для атомов Pd ($-40{,}0 \cdot 10^{-6}$) и Pt. Это не выполняется, по предварительным опытам, для диметилглиоксиминов Pd и Pt. В. Б.

53693. Магнитная восприимчивость некоторых соединений четырехвалентного урана. Хатчисон, Херцфелд (Magnetic susceptibilities of some uranium (IV) compounds. Hutchison Clyde A., Jr, Herzfeld Charles M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1650—1655 (англ.)

Методом Гуи в интервале т-р 14—300° K измерена магнитная восприимчивость $U(SO_4)_2 \cdot 4{,}22 \cdot H_2O$ (**I**), $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (**II**), $UF_4 \cdot NaF$ (**III**), γ -$UF_4 \cdot 2NaF$ (**IV**) и $UF_4 \cdot 3NaF$ (**V**). Результаты измерений представлены в виде графиков зависимости λ_{m1}^{-} для U^{4+} от т-ры в °K Восприимчивость **I**—**V** при 0° K стремится к конечному значению, что резко отличает U (4+) от Np (5+) и Pu (6+), для соединений которых при самых низких т-рах восприимчивость еще заметно растет. Очевидно, у соединений U основное состояние не вырождено, а самое низшее возбужденное состояние лежит много выше, чем основное. Средние значения μ (эксп.) (в μ_B) и Δ составляют: **I** 3,60±0,04; 125±1; **II** 3,70±0,06; 188±12; **III** 3,57±0,03; 184±6; **IV** 3,18±0,05; 86±2; **V** ∼ 3,30; 81. В. Б.

53694. Вычисление дипольных моментов трипроизводных бензола. Рао (Calculation of the dipole moments of tri-substituted benzenes. Rao Narasimha D. V. G. L.) Indian J. Phys., 1955, **29**, № 2, 49—54 (англ.)

Методом Герцфельда и Смолвуда (Smallwood, Herzfeld, J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 1919) рассчитаны дипольные моменты (*D*) 1, 2, 4-трихлорбензола, 1-хлор-2,4-динитробензола, 1-бром-2,4-динитробензола, 1-иод-2,4-динитробензола и 1,4-дихлор-2-нитробензола. В расчете учитывались 1) векторная сумма первичных диполей, 2) их взаимная индукция и 3) моменты, индуцированные первичными диполями в связях C — H и C — C остова молекулы. Вычисленные значения *D* лучше согласуются с эксперим. данными, чем полученные из векторной суммы. Расхождение наблюдается для заместителей, обладающих большой поляризуемостью. Учет диэлектрич. постоянной межъядерного пространства (принята равной 2,40) в целом улучшает результаты, хотя ухудшает согласие вычисленного *D* 1, 2, 4-трихлорбензола с опытом. В. А.

53695. Дипольные моменты и строение. Обсуждение электронной структуры галоидопроизводных этилена, стирола и 1,1-дифенилэтилена. II. Лумброзо (Moments électriques et structure: Discussion sur la structure électronique des dérivés halogénés de l'éthylène, du styrolène et du diphényl-1, 1-éthylène. II. Lumbroso Henri), Bull. Soc. chim. France, 1953, **9**, 836—839 (франц.)

Теоретически рассмотрены дипольные моменты $CH_2 = CHCl$ (**I**), $CH_2 = CHBr$ (**II**), *цис* и *транс*-бромстиролов (**III** и **IV**). Моменты, обусловленные π-электронами, оценены в 1,0 или 3,35 для **I**; 1,1 или 3,2 для **II**; 1,2 или 3,1 для **III** и 1,4 или 4,5 *D* для **IV** (при разных направлениях вектора суммарного момента). Произведенные вычисления моментов $CH_2 = CCl_2$ и *цис*-$C_6H_5CBr = CBrC_6H_5$ показывают, что удовлетворительные значения могут быть получены только при низких значениях π-моментов. Методом МО рассчитаны молекулярные диаг-

раммы I, бутадиена (V) и 2-хлорбутадиена (VI) при всех одинаковых интегралах C и β и при учете отличия в C для атома Cl и соседнего с ним атома C. Найдено, что двойная связь 3—4 в VI мало изменена по сравнению с V, так что введение Hal влияет только на связь 1—2 и, вероятно, так же, как в I. Доли π-моментов, обусловленные индуктивным эффектом, автор оценивает в $\sim$0,4 D в I и II и 0,9 в III и IV. При этом моменты, обусловленные мезомерией, составляют 0,64 в I, 1,25 в II и 2,3—2,4 D в III и IV. Сообщение I, см. РЖХим, 1956, 46069. М. Л.

53696. Дипольные моменты алкил-β-диалкиламиновинилкетонов. Шидловская А. Н., Сыркин Я. К., Кочетков Н. К., Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1956, № 2, 254—256

Измерены в бензоле при 25° дипольные моменты (μ в D) метил-β-диэтиламиновинилкетона 5,67, метил-β-N-пиперидилвинилкетона 5,23, метил-β-диметиламиновинилкетона 5,06, пропил-β-диметиламиновинилкетона 4,83 и изобутил-β-диметиламиновинилкетона 4,79. Авторы объясняют значительные μ этих соединений сопряжением карбонильной связи с неподеленной парой электронов азота через двойную связь, выражающемся в увеличении отрицательного заряда на кислороде, уменьшении двоесвязности связи C = C и усилении положительного заряда на азоте. А. З.

53697. Дипольные моменты и спектры в близкой УФ-области некоторых соединений, содержащих группы CONH. Котера, Сибата, Соне (The dipole moments and near ultraviolet spectra of some compounds containing the CONH groups. Kotera Akira, Shibata Shuzo, Sone Kôzô), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6183—6186 (англ.)

Измерены в диоксане дипольные моменты (μ в D) ряда ароматич. амидов общей ф-лы $C_6H_5(CH_2)_mNHCO—(CH_2)_nC_6H_5$. Значения μ при 25°: бензанилид (I) 3,83; фенилацетанилид (II) 3,77; фенилпропионанилид (III) 3,62; бензбензиламид (IV) 3,93; фенилацетбензиламид (V) 3,90; фенилпропионбензиламид 3,73; фенилацетфенетиламид (VI) 3,99. Полученные данные показывают, что μ увеличивается с ростом m и уменьшением n. Сравнение значений μ, вычисленных путем векторного сложения, с эксперим. данными показывает, что группа CONH молекул имеет *транс*-конфигурацию с большим участием полярных резонансных структур. Эти выводы подтверждаются данными измерений спектров поглощения I, II, IV, V и VI в УФ-области, проведенных в спирт. р-ре. А. З.

53698. Дипольный момент 2,4-динитрофторбензола. Нарасимха (Dipole moment of 2 : 4 dinitrofluorobenzene. Narasimha Rao D. V. G. L.), Current Sci., 1955, **24**, № 12, 407 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 15786; см. пред. реф.), и, принимая, что дипольные моменты монопроизводных бензола равны 1,45 и 3,90 D, автор рассчитал дипольный момент 2,4-динитрофторбензола (3,56 D) в хорошем согласии с эксперим. данными (3,55). М. П.

53699. Дипольные моменты дифенилртути,-кадмия, -цинка и магния в бензоле и диоксане. Штромейер (Dipolmomente von Quecksilber-, Cadmium-, Zink- und Magnesium-Diphenyl in Benzol und Dioxan. Strohmeier Walter), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 58—61 (нем.)

Измерены дипольные моменты μ в D в диоксане (первая цифра) и в бензоле (вторая цифра) $Hg(C_6H_5)_2$ (0,4, 0,2), $Cd(C_6H_5)_2$(1, 4_5, $0{,}6_6$), Zn $(C_6H_5)_2$ ($2{,}7_1$, $0{,}8_5$) и $Mg(C_6H_5)_2$ ($4{,}9_4$,—). Дипольные моменты металлорганич. соединений обусловлены электронодонорно-акцепторным взаимодействием между металлорганич. соединением $M(C_6H_5)_2$ (акцептор) и р-рителем (донор). Этим объясняется зависимость μ от р-рителя. Акцепторная способность металлов возрастает в ряду Hg$<$Cd$<$Zn$<$Mg, т. е. μ возрастает с уменьшением атомного веса металла. А. З.

53700. Дипольные моменты некоторых комплексных соединений четыреххлористого титана и олова. VII. Осипов О. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 322—328

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности в бензоле при 20° найдены дипольные моменты (μ в D) комплексных соединений (КС) $TiCl_4 \cdot C_3H_7COOC_2H_5$ 4,52, $TiCl_4 \cdot C_3H_7COOC_4H_9$ 4,46, $TiCl_4 \cdot C_3H_7COOC_5H_{11}$ 4,37, $SnCl_4 \cdot 2C_3H_7COOC_2H_5$ 6,52, $SnCl_4 \cdot 2C_3H_7COOC_4H_9$ 6,44, $SnCl_4 \cdot 2C_3H_7COOC_5H_{11}$ 6,38. Высокие значения μ указывают на резкое увеличение полярности при образовании КС $SnCl_4$ и $TiCl_4$ с эфирами одноосновных к-т. Разность между μ КС и эфира как в соединении 1 : 1, так и 1 : 2, величина сравнительно постоянная и почти не зависит от длины спиртового радикала. КС $TiCl_4$ с двумя молекулами эфира имеют *цис*-строение. А. З.

53701. Дипольные моменты соединений, образующих с металлами внутримолекулярные комплексы. I. Аналоги *бис* ацетилацетон-этилендиимина. Мак-Карти, Мартелл (Dipole moments of metal chelate compounds. I. Analog of bisacetylacetone-ethylenediimine. McCarthy Paul J., Martell Arthur E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 264—266 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемости в бензоле и вычислены по Хальверстадту и Камлеру дипольные моменты μ (в D): *бис*-ацетилацетонэтилендиимина (I) 3,16, *бис*-ацетилацетонпропилендиимина (II) 2,98, *бис*-трифторацетилацетонэтилендиимина (III) 5,82, *бис*-бензоилацетонэтилендиимина (IV) 3,21, *бис*-бензоилацетонпропилендиимина (V), 2,39 и *бис*-бензоилацетонтриметилендиимина (VI), 3,71. Снижение μ II, по сравнению с I, авторы объясняют стерич. причинами. Высокое значение μ III объясняется тем, что электрофильная группа CF_3 находится в конце молекулы и ее μ совпадает по направлению с μ остальной части молекулы. В IV, V и VI некопланарность фенильных групп с кольцами, образованными внутримолекулярными водородными связями, является причиной малого участия ионных резонансных форм в строении этих молекул. А. З.

53702. К вычислению дипольных моментов из данных измерений в разбавленных растворах. Чекалла (Zur Berechnung von Dipolmomenten aus Messungen an verdünnten Lösungen. Czekalla J.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 2, 145—147 (нем.)

Сопоставлены и систематизированы различные принятые способы вычисления дипольных моментов (μ), основанные на экстраполяции на бесконечное разбавление. Исходя из ф-лы Гугенгейма и Смита для ориентационной поляризации, автор показал, что вычисление μ должно производиться в этом случае по ф-ле $\mu^2 = (27kT/4\pi N_L)[M_2(\alpha_\varepsilon - \alpha_n)/d_1(\varepsilon_1 + 2)^2]$. А. З.

53703. Дипольные моменты и корреляционные параметры в бинарных смесях органических веществ. Йёргес-Хейден, Никурадзе, Ульбрих (Dipolmomente und Korrelationsparameter in binären Gemischen organischer Substanzen. Joerges-Heyden Maria, Nikuradse Alexander, Ulbrich Raimund), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 1, 38—49 (нем.)

На основе общей теории электрич. поляризации и теории Кирквуда выведены ф-лы для расчета дипольных моментов в бинарных смесях. В общем виде для смеси

компонентов $\Sigma_i^s \{(3kT/4\pi N_L)[(\varepsilon - n_i^2)(2\varepsilon + n_i^2)/3\varepsilon]\ \theta_i - \mu\mu^* x_i\} = 0$, где μ^* — средняя векторная сумма дипольных моментов в сферич. объеме, вне которого смесь имеет макроскопич. диэлектрич. проницаемость ε, μ — дипольный момент центральной молекулы, имеющей определенную ориентацию, θ_i — объемная доля, x_i — мол. доля и n_i — коэфф. преломления i-го компонента смеси. Если молекула i-го компонента взаимодействует с находящимися в ближайшем окружении z_i, z_j и т. д. молекулами i-го, j-го и т. д. компонентов смеси, то $\mu_i\mu_i^* = \mu_i^2 + \mu_i^2 z_{ii}\overline{\cos}\,\gamma_{ii} + \mu_i\mu_j\,{}_{ij}\overline{\cos}\,\gamma_{ij} + \ldots = \mu_i^2 g_i$, где $\cos\gamma$ — среднее значение косинуса угла между взаимодействующими молекулами. Если рассматривать молекулу как шар с диэлектрич. проницаемостью n^2, содержащий диполь с моментом μ и окруженный средой с диэлектрич. проницаемостью ε, то $\sum_i^s \{(9kT/4\pi N_L)[(\varepsilon - n_i^2)/(n_i^2+2)] \times \gamma_i V_i x_i - \mu_{iv}^2 g_i \gamma_i^2 x_i\} = 0$, где $\gamma_i = \varepsilon(n_i^2+2)/(2\varepsilon + n_i^2)$, μ_{iV} — дипольный момент изолированной молекулы в вакууме, V_i — мол. объем i-го компонента, и для бинарной смеси $(9kT/4\pi N_L)\{[(\varepsilon - n_A^2)/(n_A^2+2)]V_A\gamma_A x_A + [(\varepsilon - n_B^2)/(n_B^2+2)]V_B\gamma_B x_B = \gamma_A^2\mu_{AV}^2 g_A x_A + \gamma_B^2\mu_{BV}^2 g_B x_B$. Исследовано изменение корреляционных параметров g_A и g_B в таких смесях, где собственная ассоциация отдельных компонентов невелика. При $x_B \to 1$ $x_A \to 0$, корреляционный параметр $(g_A)_B$ стремится к своему предельному значению и растет тем быстрее, чем больше μ партнера; в одной и той же смеси компонент с меньшим дипольным моментом растет всегда быстрее, чем с большим. Таким образом $(g_A)_B$ и $(g_B)_A$ зависят от взаимного соотношения моментов партнеров в смеси и не являются мерой межмолекулярного взаимодействия. Данные показывают, что $(K_A)_B$ хлорпроизводных углеводородов несколько ниже, чем у кислородсодержащих соединений, $(K_B)_A$. $(K_A)_B$ смеси меняется в том же направлении, что и смещение частот, теплоты смешения и контракция объема, характеризующие интенсивность взаимодействия (водородные связи) между молекулами А и В. В смесях эфиров и кетонов с хлоропроизводными углеводородов $(K_A)_B$ снижаются в ряду $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $Cl_2C = CHCl$. В смесях хлоридов с силоксанами значения $(K_A)_B$ в этом ряду почти не меняются. А. З.

53704. Диэлектрическое исследование двухатомных спиртов. Ямамура, Фудзита, Фукуда (Dielectric study of bi valent alcohols. Yamamura Hitoshi, Fujita Kazuo, Fukuda Hiroshi), J. Sci. Hiroshima Univ., 1955, **A19**, № 1, 173—181 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемость и потери для этиленгликоля (**I**) и пропиленгликоля (**II**) в области длин волн 7,6—49,5 *см* и т-р 10—40°. Время диэлектрич. релаксации вычислено по ур-нию Кола—Кола (τ при 10—40° для **I** 9,3—2,75, для **II** 2,83—0,58·10^{-10} сек). Радиусы молекул гликолей вычислены по ур-нию Дебая (*a* **I** 1,3, *a* **II** 1,5·10^{-8} *см* при 20°). Вычислены свободная энергия, энтропия и теплота активации вращения (для **I** при 20° ΔF^* 5,37, ΔH^* 9,86, для **II** соответственно 4,64, 7,15 *ккал*). А. З.

53705. Вращательная подвижность метоксигрупп. Клагес (Zur rotatorischen Beweglichkeit der Methoxy-Gruppe. Klages Gerhard), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 4, 366—369 (нем.)

Время релаксации ориентации диполей может быть выражено ф-лой $\tau = 1/(D_g + D_M)$, где D_g — диффузионная вращательная константа группы при вращении относительно оси вращения, а D_M — константа всей молекулы относительно оси, перпендикулярной к оси вращения группы. Рассмотрена зависимость D_g, характеризующей вращательную подвижность группы OCH_3 при вращении относительно связи С—О, от формы и величины молекул ароматич. метоксисоединений в р-ре CCl_4. Получены следующие значения измеренного времени релаксации $\tau \cdot 10^{11}$ сек.$^{-1}$ (первая цифра) и $D_g \cdot 10^{-11}$ сек.$^{-1}$ (вторая цифра): анизол 0,81; 1,06, *n*-диметоксибензол 0,94; 0,88, *м*-диметоксибензол 1,41; 0,46, *м,м'*-дианизил 2,62; 0,41, *n,n*-дианизил 5,01; $0,15_6$, тетраметоксидифенил 3,26; $0,25_5$, кватернизил 8,75; $0,12_5$. Полученные данные показывают, что происходит уменьшение подвижности групп OCH_3 с увеличением размеров молекул. В основу рассмотрения принята модель, где полярные заместители в бензольном кольце частично фиксированы в определенных положениях в плоскости кольца. Продолжительность пребывания в фиксированном положении велика по сравнению с периодом колебания поля (10^{-8} сек.). Расчет показывает, что для соединений с одной метоксигруппой в кольце фактор фиксирования составляет 15% и D_g равно 1,2·10^{11} сек$^{-1}$. При двух группах в мета-положении, при том же факторе фиксирования, D_g равно лишь 0,5·10^{11} сек$^{-1}$. А. З.

53706. Молекулярная форма симметричного тетрабромэтана в кристаллическом состоянии. Хасимото, Симаноути, Мидзусима (Molecular form of crystalline symmetric tetrabromoethane. Hashimoto Masahisa, Shimanouchi Takehiko, Mizushima San-Ichiro), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 172—173 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1955, 33875) было показано, что кристаллич. тетрабромэтан (**I**) существует в *транс*-форме. Авторы приготовили кристаллич. **I** быстрым охлаждением жидкости в смеси льда с метанолом и получили ИК-спектры и спектры комб. расс. Сопоставление этих спектров, а также спектров жидкого $CHBr_2 - CHBr_2$ показало, что в кристалле молекулы представляют собой повернутую форму, характеризующуюся интенсивными ИК-полосами 715, 1011 и 1244 *см*$^{-1}$. Отмечается, что этих частот не было обнаружено в цитированной выше работе. В жидком тетрабромэтане наблюдались частоты обеих форм. Таким образом, кристаллич. $C_2H_2Br_4$ существует в двух модификациях. Ю. Е.

53707. Энергетический барьер заторможенного вращения в молекуле HNO_3. Кон, Инголд, Пул (Rotation-resisting energy barrier in the nitric acid molecule. Cohn Henry, Ingold C. K., Poole H. G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 162 (англ.)

Авторы указывают, что произведенные вновь по их данным вычисления энергетич. барьера заторможенного вращения в HNO_3 (РЖХим, 1956, 18536) подтверждают полученный ими ранее результат (J. Chem. Soc., 1952, 4272). М. D.

53708. Ограничения критерия симметрии в оптической неактивности и возможности разделения. Мислов (Limitations of the symmetry criteria for optical inactivity and resolvability. Mislow Kurt), Science, 1954, **120**, № 3110, 232—233 (англ.)

Показана ограниченность применимости критерия симметричности для предсказания оптич. активности. Рассмотрена оптически неактивная асимметричная молекула, напр. *мезо*-4,4'-ди (*втор*-бутил)-2,6, 2', 6',7-

тетраметилдифенил, в которой вращение *втор*-бутильных групп практически свободно, в то время как вращение вокруг связи $C_{ар}$ — $C_{ар}$ сильно ограничено. Такое соединение может существовать в 3 стереоизомерных модификациях: *d*, *l* и мезо, причем в *мезо*-форме не существует конфигураций, обладающих зеркальной симметрией. Хотя данная конфигурация, имеющая плоскости фенильных групп под прямым углом друг к другу, не может быть переведена в энантиомер путем только одной операции симметрии, но это может осуществляться благодаря свободному вращению *втор*-бутильных групп. Следовательно, молекулярный агрегат, состоящий исключительно из образующихся в процессе вращения пар *d* и *l*, должен быть оптически неактивен и не разделим. Н. Б.

53709. Определение структур молекул газообразных металлических окислов, образующихся при электрическом разряде в газе. Андриевский А. И., Кутовый И. В., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 7—13

Получены и расшифрованы электронограммы для меди и кадмия в атмосфере воздуха. Исследование производилось на установке катодного распыления обычного типа при вакууме 10^{-2}—10^{-3} *мм* рт. ст. при силе тока для меди 5—10 *ма* и для кадмия 1—4 *ма*, при напряжении между катодом и анодом 4000—8000 *в* и экспозиции 0,5—2 мин. Диффракционную картину удается наблюдать, если между катодом и стеклянной пластинкой для напыления металла расстояние порядка 1—4 *см*. Найдено, что диффракция электронов происходит на газовых молекулах Cu_2O, структурная форма которых треугольная с межатомными расстояниями r_{11} = = 1,93 A и r_{12} = 1,22 A с валентным углом 100°, и на смеси газовых молекул Cd_2O и CdO. Структурная форма Cd_2O линейная, r_{11} =2,60 A, r_{12} = 1,30 A, в CdO r_{12}= = 1,41 A. При распылении Ag, Bi и Pb в атмосфере воздуха также наблюдалась диффракционная картина. А. З.

53710. Внутримолекулярные водородные связи в некоторых циклических полиамидах. Херманс (Intramolecular hydrogen bonds in certain cyclic polyamides. Hermans P. H.), Nature, 1956, **177**, № 4499, 127—128 (англ.)

Измерена растворимость в воде (вес. ч/100) при комн. т-ре (первая цифра) и вычислены константы скорости гидролиза (час $^{-1}$) (вторая цифра) циклич. димера (**I**), тримера (**II**) и тетрамера капролактама (**III**), 6,6-циклич. мономера нейлона (**IV**), линейных олигомеров ε-аминокапроновой к-ты (**V**) и ε-капролактама (**VI**). Найдено для **I** (0,1, 0,025), **II** (0,93, 0,21), **III** (0,04, 0,15), **IV** (2,35, 0,34), **V** (—, 0,34), **VI** (320, > 2). Результаты показывают, что амидные группы в **I** очень устойчивы к гидролизу, по сравнению с таковыми в остальных исследованных соединениях. Растворимость **IV** в воде в > 20 раз больше **I**. Автор предполагает, что две группы CONH в **I**, занимая взаимно противоположное положение, образуют две внутримолекулярные водородные связи, тогда как в **IV** другой порядок расположения групп CO и NH не позволяет осуществить это. В **II** лишь две из трех групп CONH могут образовать водородные связи. В **III** все группы CONH снова могут образовать водородные связи. А. З.

53711. Водородная связь фосфорильных соединений с хлороформом и другими растворителями. Халперн, Баук, Файнголд, Голденсон (Hydrogen bonding of phosphoryl compounds with chloroform and other solvents. Halpern Ernest, Bouck James, Finegold Harold, Goldenson Jerome), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4472—4474 (англ.)

С помощью ИК-спектров исследовалась водородная связь $POCl_3$, $(C_2H_5O)_3PO$ и $(н\text{-}C_4H_9O)_3PO$ с $CHCl_3$ $CHCl_2—CCl_3$, $CHCl_2—CHCl_2$ и *н*-C_7H_{16}. Относительная прочность водородной связи определялась по изменению интегральной интенсивности поглощения полосы С—Н р-рителя. Прочность уменьшается в порядке $(н\text{-}C_4H_9)_3PO > (C_2H_5O)_3PO > POCl_3$, а для р-рителей $CHCl_3 > CHCl_2 — CCl_3 > CHCl_2 — CHCl_2 > н\text{-}C_7H_{16}$. В *н*-гептане водородной связи нет. При растворении наблюдается смещение частот С—Н или их расщепление на две (за исключением $POCl_3$ и *н*-C_7H_{16}). В случае расщепления учитывалась интегральная интенсивность обеих полос. Смещение полосы P = O (1160—1305 $см^{-1}$) в р-рителях, содержащих хлор для $POCl_3$, составляет 2 $см^{-1}$, для $(C_2H_5O)_3PO$ 2—4 $см^{-1}$ и для $(н\text{-}C_4H_9)_3PO$ 8 $см^{-1}$. Большее смещение для $(н\text{-}C_4H_9)_3P{=}O$ по сравнению с $(C_2H_5O)_3PO$ объясняется отличием в величине отрицательного заряда O в группе P=O. Е. П.

53712. О водородной связи в ε-капролактаме и поликапролактаме. Никитин В. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 92—97

Исследование водородной связи в ε-капролактаме (**I**) и поликапролактаме (**II**) в ИК-области спектра 2400—3400 $см^{-1}$ показало, в отличие от данных Д. Н. Шигорина и др. (Докл. АН СССР, 1952, **87**, № 6, 1099; РЖХим, 1954, 30235; 1955, 28289), что максимумы **I** у 3280, 3220 и 3080 $см^{-1}$ характеризуют колебания NH, участвующих в водородной связи NH...O; полоса 3400 $см^{-1}$ в р-ре CCl_4 относится к колебаниям свободных групп NH. При разбавлении р-ра **I** в CCl_4 в 2 и 4 раза оптич. плотности полос 3280, 3220 и 3080 $см^{-1}$ изменяются в 2,5 и 6—7 раз, при изменении полосы С — Н 2870 $см^{-1}$ в 2 и 4 раза. При дейтерировании **I** возникают соответствующие полосы у 2520, 2460 и 2400 $см^{-1}$. Отсутствие полосы 3400 $см^{-1}$ в кристаллич. и расплавленном **I** показывает, что при плавлении не происходит заметного разрыва водородных связей. Отнесение полосы 3210 $см^{-1}$ в **II** к внутримолекулярной водородной связи неверно, так как она существует и в **I**, где такая связь невозможна. Кол-во полос (3) в **I** превышает число возможных водородных связей (2) и не позволяет приписывать каждую полосу особой водородной связи. При понижении т-ры от 20 до —150° наблюдается расщепление полосы в **II** у 3080 $см^{-1}$ на две: 3075 и 3060 $см^{-1}$, что объясняется изменением населенности колебательных уровней водородной связи. В **I** и **II** при охлаждении до —150° положение максимумов изменяется, пропускание у 3280 и 3070 $см^{-1}$ уменьшается, а пропускание частот СН остается постоянным, что указывает на отсутствие перехода одного типа водородной связи в другой. Показано, что выводы других авторов о существовании в поликапролактаме трех типов водородных связей неубедительны. Е. П.

53713. Исследование инфракрасных спектров воды в органических растворителях. Грейнахер, Лютке, Мекке (Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Wasser, gelöst in organischen Lösungsmitteln. Greinacher E., Lüttke W., Mecke R.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 1, 23—31 (нем.)

Получены ИК-спектры воды (**I**) в CCl_4, CS_2, C_6H_6, CH_3NO_2, CH_3COCH_3, CH_3CN, диоксане, тетрагидрофуране, $(C_2H_5)_2O$, C_5H_5N в области 700—14 000 $см^{-1}$. Измерены частоты и интегральная интенсивность деф. кол. δ 1600 $см^{-1}$, вал симм. 3500 (ν_s) и антисимметричного (ν_{as}) 3600 $см^{-1}$, обертонов второго 7000 $см^{-1}$, третьего 10 300 $см^{-1}$, четвертого 13 500 $см^{-1}$ и составных тонов 5200 (ν + δ), 8500 (2ν + δ), 11 800 (3ν + δ) $см^{-1}$ при сопоставлении со спектрами паров **I** и льда. Найдено последовательное повышение частот δ и понижение ν и обертонов и резкое возрастание интенсивности поглощения в указанном ряду р-рителей. При переходе от нитрометана к пиридину для 2ν и 3ν отмечено по-

нижение интенсивности. Во всех р-рах, кроме р-ров CCl_4, CS_2 и C_6H_6, наблюдаются интенсивные полосы при 2100 и 3400 *см*$^{-1}$, связанные с ассоциацией молекул воды. Для р-ра **I** в пиридине коэфф. ангармоничности отрицателен. Интенсивность полос δ уменьшается с усилением межмолекулярного взаимодействия, ν_{as} более чувствительных к ним, чем ν_s. Опытные факты, указывающие на изменение характера межмолекулярных связей, согласуются с выводами теории МО о гибридизации электронной пары атома О воды. Влияние **I** на р-ритель значительно меньше и наиболее отчетливо наблюдается в пиридине при частотах 1031, 1068, 1147 и 1217 *см*$^{-1}$, которые смещаются на несколько *см*$^{-1}$ при небольшом изменении интенсивности. Авторы предлагают использовать спектральные изменения, наблюдаемые у **I** для определения протоно-акцепторной способности различных в-в, напр., небольшие изменения, вызываемые бензолом в **I**, могут соответствовать «основному» характеру всех ароматич. углеводородов. Дана зависимость положения частот **I** от диэлектрич. постоянной среды, причем для CH_3NO_2, CCl_4 и CS_2 имеется хорошее соответствие с закономерностью Кирквуда—Бауэра при значительном отступлении от нее для диоксана, пиридина и ацетона. Ю. Е.

53714. Зависимость смещения частот валентных колебаний С — Н (и С — D) хлороформа и пентахлорэтана от концентрации растворителя. Бернстейн Тамрес (Concentration dependence of solvent shift in the C — H (and C — D) stretching frequencies of chloroform and pentachloroethane. Bernstein Richard B., Tamres Milton), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2201—2202 (англ.)

Исследовано смещение частот С — Н и С — D в $CHCl_3$, $CDCl_3$, C_2HCl_5 и C_2DCl_5 при растворении в CS_2 и фторированном циклич. эфире $C_8F_{16}O$. Смещение частот линейно зависит от объемной доли р-рителя. Полуширина полос С — Н в $CHCl_3$ (18 ± 1 *см*$^{-1}$) и С — D в $CDCl_3$ (10 ± 1 *см*$^{-1}$) не менялась при растворении, а в C_2HCl_5 (22 *см*$^{-1}$) и в C_2DCl_5 (12 *см*$^{-1}$) немного уменьшалась с увеличением конц-ии. Е. П.

53715. Влияние растворителя на инфракрасные полосы поглощения галогенпроизводных углеводородов. Иосино (The effect of solvent on infrared absorption bands of halogenated hydrocarbon molecules. Yoshino Tsuneo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 9, 592—596 (англ.)

Исследовано влияние р-рителя на частоту, ширину, интенсивность и форму полос поглощения в ИК-спектрах CBr_4 (**I**), *цис*-1,4-дибром-циклогексана (**II**) и *транс*-1,4-дихлорциклогексана (**III**). При измерениях влияние ширины щели исключалось. У **I** частоты в диоксане (**IV**) и этилацетате (**V**) выше чем в *н*-гептане (**VI**) и CCl_4 (**VII**). Ширина полосы сильно зависит от р-рителя, в **IV**, **V** больше, чем в **VI** и **VII**. Значения $\int \varepsilon d\nu$ близки, но их отличия превышают ошибки опыта. Полосы **I** сильно асимметричны. У **II** частоты в бензоле, **IV**, $CHCl_3$ и **V** ниже, чем в **VI**, циклогексане и **VIII**. На полосы **III** различные р-рители влияют так же, как на **II**. Р-ритель, понижающий частоту полосы, одновременно уширяет ее, в случае дигалогенциклогексанов, стабилизуя полярную изомерную форму. Уширение полос вырожденных колебаний особенно велико, что связывается со снятием вырождения. Показано, что р-ритель меняет форму полосы, влияя на степень ее асимметричности. В. А.

53716. О межмолекулярных силовых полях нитрилов. Меррей, Шнейдер (On the intermolecular force field of nitriles. Murray F. E., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 797—803 (англ.)

Нитрилы должны обладать донорными свойствами с силовым полем, направленными от атома N вдоль продолжения линии связи $C \equiv N$ из-за наличия неподеленной пары у атома N и π-орбит связи $C \equiv N$. Получены диаграммы плавкости двойных систем нитрилов с акцепторами HCl (**I**) и $CHCl_3$ (**II**). Обнаружено, что в системах образуются молекулярные соединения различного состава, для которых определены т-ры замерзания при охлаждении жидким азотом: $C_2H_5CN \cdot CHCl_3$ — 90,5°; $C_3H_7CN \cdot CHCl_3$ — 101,5°; $C_3H_7CN \cdot 3CHCl_3$ —91,5°; $C_6H_6CN \cdot CHCl_3$ — 67,5°; $CH_3CN \cdot HCl$ — 63,2°; $2CH_3CN \cdot 3HCl$ — 88°; $CH_3CN \cdot 5HCl$ — 123,6° $CH_3CN \cdot 7HCl$ — 125,0°; $C_2H_5CN \cdot HCl$ — 97,2°; $2C_2H_5CN \cdot 3HCl$ — 117°; $C_2H_5CN \cdot 5HCl$ — 129°; $C_3H_7CN \cdot HCl$ — 80,6°; $2C_3H_5CN \cdot 3HCl$ — 109°; $C_3H_5CN \cdot 5HCl$ — 130°. Наиболее устойчивые соединения состава 1 : 1, которым приписывается линейная структура RCN --- $HCCl_3$ и RCN---HCl. Отсутствие соединения **II** с CH_3CN (**III**) объясняется сильной ассоциацией молекул **III**. Описанные соединения не являются солями; ассоциация обусловлена, по мнению авторов, электростатич. водородной связью. При стоянии р-ров **I** в **III** в присутствии паров воды через несколько дней наблюдалось выделение белых кристаллов, вероятно, соли. Тот факт, что нитрилы не образуют солей с HCl, связывается с повышенным потенциалом ионизации нитрилов по сравнению с аминами. Авторами обращается внимание на соединения $RCN \cdot 5HCl$ и рассматривается их возможная структура с расположением одной молекулы **I** вдоль оси нитрила и четырех в плоскости, перпендикулярной к тройной связи CN, при этом каждая пара П-электронов является донором для двух молекул **I**. В. К.

53717. Межмолекулярные миграционные спектры. I. Комплексы ароматических соединений с галогенами. II. Влияние давления на характеристические спектры поглощения молекулярных комплексов. Мураками (Intermolecular charge-transfer spectra. I. Halogen-aromatic complexes. II. Pressur effect on the characteristic absorption spectra of molecular complexes. Murakami Hideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, № 8, 441—446; 446—449 (англ.)

I. Анализируя литературные данные по спектрам поглощения комплексов ароматич. соединений с галогенами, автор замечает: 1) интенсивность полосы поглощения ε_K комплексов толуола или *трет*-бутилбензола с галогенами меньше, чем в случае бензола, 2) ε_K для комплексов *о*- и *п*-ксилола и мезитилена меньше, чем в случае бензола (для *м*-ксилола имеет место равенство), 3) при переходе от бензола к хлорбензолу и бромбензолу ε_K также уменьшается и 4) между коэфф. $K_1 = \varepsilon_K$ (комплекс Br с производным бензола)/ε_K (комплекс Br с бензолом) и $K_2 = \varepsilon_K$ (комплекс JCl с производным бензола)/ε_K (комплекс JCl с бензолом) существует соотношение $K_1 < K_2$. Понижение ε_K при переходе от бензола к алкилбензолам противоречит теории (Mulliken R. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 811), согласно которой ожидается повышение ε_K. Наблюдаемые факты можно объяснить, если исходить из того, что комплексы галогенов с производными бензола наряду с предполагаемым согласно теории (см. ссылку) строением *А* могут иметь также и другое строение (*Б*). Каждая из этих молекул характеризуется своим ε_K. В реальной смеси присутствуют обе формы. Для конфигурации *А* характерно значительное смещение $\lambda_{макс}$ полосы поглощения в сторону длинных волн с сохранением значения ε_K, в то время как в

конфигурации *Б* вследствие удаления молекулы Br_2 от центра бензольного кольца уменьшается взаимодействие π-электронов кольца с σ-электронами брома, что вызывает уменьшение ε_K. Положение полосы поглощения практически не меняется, так как понижение энергии кулоновского взаимодействия практически полностью компенсируется пониженным, по сравнению с бензолом, потенциалом ионизации алкилбензолов. Полагая, что $\varepsilon_K(Б) = 6700$, $\varepsilon_K(A) = 13400$, и исходя из равного кол-ва молекул с обеими конфигурациями, автор в соответствии с эксперим. находит для комплекса $C_6H_5CH_3 \ldots Br_2$ $\varepsilon_K = \varepsilon_K\ [(A) + \varepsilon_K\ (Б)]/2 = 10500$. Аналогичным образом объясняются эксперим. данные по спектрам поглощения комплексов ксилола с Br_2. В комплексах Br_2 с галогенбензолами вследствие взаимодействия индуцированного момента Br_2 с диполями C—Cl и C—Br конфигурация *Б* более стабильна по сравнению с конфигурацией *A*, поэтому ε_K для этих комплексов практически равно ε_K (*Б*). В случае иодбензола близкое значение потенциала ионизации последнего к потенциалу ионизации бензола, и взаимодействие π-электронов C—J с J_2 вызывает резкое увеличение ε_K. Развиваемые представления объясняют также наблюдаемое соотношение $K_1 < K_2$, требующее большей относительной прочности конфигурации *A* по сравнению с конфигурацией *Б* в комплексах JCl с Br_2 по сравнению с комплексами с J_2. Это является следствием взаимодействия диполя JCl с индуцированным моментом бензольного кольца.

II. Обсуждается ранее изложенная теория (Shuler K. E., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1865), согласно которой повышение давления влечет за собой смещение полосы поглощения молекулярного комплекса в сторону длинных волн. Автор отвергает модель двух одинаковых потенциальных ящиков, разделенных барьером, считая ее грубой и не соответствующей действительности. С другой стороны, подчеркивается отсутствие надежного эксперим. доказательства, подтверждающего ожидаемое смещение в длинноволновую сторону. Имеющиеся факты следует интерпретировать как результат увеличения интенсивности поглощения при сближении молекул, следующего из кинетич. соображений (Gibson R. E., Loeffler H., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 1324). В случае молекулярных комплексов сближение частиц под давлением ведет к увеличению значения интеграла H_{01} (Mulliken R. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 811) и соответственно к увеличению момента μ_{EN} миграционного перехода, что также должно привести к увеличению интенсивности поглощения. В. А.

53718. Исследование межмолекулярных связей, обусловленных межмолекулярной мезомерией. IV. Оптические и диэлектрические исследования молекулярных соединений *симм*-тринитробензола с углеводородами. Бриглеб, Чекалла (Untersuchungen über die zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomerie. IV. Optische und dielektrische Untersuchungen an Molekülverbindungen des *s*-Trinitrobensols mit Kohlenwasserstoffen. Briegleb G., Czekalla J.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 3, 184—202 (нем.)

Путем измерения дипольных моментов, ΔH и ΔS р-ций образования исследовались молекулярные соединения (МС) *симм*-тринитробензола (I) с гексаметилбензолом (II), нафталином (III), дуролом (IV), стильбеном (V), *м*-ксилолом (VI), толуолом (VII), бензолом (VIII), тетраметилэтиленом (IX) и циклогексеном (X) в р-рах в CCl_4. Полученные результаты рассмотрены на основе развитой Малликеном квантовомеханич. теории МС донорно-акцепторного типа ($AD \rightleftarrows A^-D^+$). Найдено, что во всех исследованных случаях доля полярной структуры в основном состоянии составляет лишь несколько процентов и дипольные моменты МС невелики ($< 1D$). В то же время вклад полярной формы в энергию связи в основном состоянии (W_N) велик. Из эксперим. данных вычислены классич. часть W_0 и квантовомеханич. часть энергии связи в основном состоянии $R_N = W_N - W_0$. С точностью до 20% вычисленные значения W_0 и R_N составляют (в *ккал/моль*) в МС I—II (—1,9 и —2,6), I—V (—1,1 и —2,5), I—III (—2,0 и —1,7) и I—IV (—2,0 и —1,7). Для других исследованных МС W_0 составляет также от 30 до 55% общей энергии связи. W_0 обусловливается в первую очередь силами дипольной поляризации. Имеется параллелизм между R_N, измеренным мезомерным моментом, энергией ионизации донорного состояния и положением максимума поглощения МС. Найдены значения теплот образования ΔH МС в *ккал/моль*: I—II —4,49, I—III —4,09, I—IV —3,80, I—V —3,63, I—VII —1,56, I—VIII —1,51, I—IX —1,27, I—X —0,44, I—XI —1,96. Расчет дает значение электронного сродства I 16 *ккал*. Сообщение II, III см. РЖХим, 1955, 20614, 51303. А. З.

53719. Молекулярные соединения. I. Хлористый пикрилгексаметилбензол в р-ре хлороформа. Росс, Бассин, Филкенстейн, Лич. II. Пикриновая кислота — нафталин, пикриновая кислота — *м*-динитробензол и пикриновая кислота — 1, 3, 5-тринитробензол в хлороформе. Росс, Кунц (Molecular compounds. I. Picryl chloride-hexamethylbenzene in chloroform solution. Ross Sidney D., Bassin Morton, Finkelstein Manuel, Leach William A. II. Picric acid-naphthalene, picric acid-m-dinitrobenzene and picric acid — 1, 3, 5,-trinitrobenzene in chloroform. Ross Sidney D., Kuntz Irving), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 69—74, 74—76 (англ.)

I. Измерен спектр поглощения комплекса хлористого пикрила с гексаметилбензолом в р-ре $CHCl_3$ при 23,8°. Из спектроскопич. данных вычислена константа равновесия для образования комплекса *K* 0,073±0,009 *л моль*$^{-1}$. Вычисление *K* из данных по определению скорости р-ции при 24,4° дало в 10 раз большее значение. Спектроскопич. значение *K*, по мнению авторов, характеризует комплексообразование, обусловленное образованием внутримолекулярной связи с переносом заряда, тогда как во втором случае величина *K* обусловлена также электростатич. притяжением между электрич. диполями, индуцированными диполями, дисперсионными силами и др.

II. Спектроскопическими измерениями р-ров пикриновой к-ты (I) с *м*-динитробензолом, и I с 1, 3, 5-тринитробензолом в $CHCl_3$ не обнаружено образования комплексов. Определены спектроскопич. значения *K* для I — нафталин в $CHCl_3$ при 19,5° (1,08), 25° (0,99) и 35° (0,95). Вычислены значения ΔH — 1,4 *ккал* и ΔS — 4,6 энтр. ед. А. З.

См. также: Структура молекул: неорганич. 54173, 54188—54190, 54194, 54197, 54199; органич. 54298, 54401, 54504, 54561, 54608, 54626; по рентген. данным 53730 53731, 53733, 53734, 53736, 53737, 53742, 53744, 53746. Спектры 53961, 53997, 54299—54302, 54305, 54308, 54316, 54327, 54329, 54331, 54377, 54519—54522, 54569, 54583, 54614. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 54193, 54643. Магнитные св-ва 54649. Реакционная способность 54319. Межмол. взаимодействие и водородная связь 54037. Приборы для исслед. строения молекул 54873—54876, 54880, 54881, 54883, 54884, 54886, 54889, 54899. Др. вопр. 54294, 54606

КРИСТАЛЛЫ

53720. Искажения кристаллической решетки в твердых растворах. Иверонова В. И., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1954, № 10, 149—157

Рассматривается влияние динамич. и статич. искажений решетки сплавов на уменьшение интенсивности рентгеновских отражений по закону exp $[-2\alpha(\sin\theta/\lambda)^2]$. Для рентгенографич. исследованных сплавов Cu-Zn, Ni-Cu, KCl-KBr, Fe-Co и Fe-Pd определены экспериментально функции атомного рассеяния для двух т-р. Сравнением их с функцией атомного рассеяния одного из компонент найдены величины α и $\alpha_{статич}$, вычислены $\overline{U}^2_{статич} = 3/(8\pi^2)\,\alpha_{статич}$, установлена зависимость этих величин от характера диаграммы состояния, разницы атомных радиусов и конц-ии твердого р-ра. Отмечается необходимость учета хим. взаимодействия компонент сплава при анализе полученных результатов.
Э. Г.

53721. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллами с плотной упаковкой, содержащими «ошибки наложения». Геверс (L'intensité des rayons X diffractés par des cristaux á empilement compact avec des «erreurs d'empilement». Gevers Rudof), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 18, 1827—1829 (франц.)

В дополнение к предыдущей работе автора (РЖХим, 1955, 25637) показано, как упростить и сделать более пригодными для использования ф-лы (Jagodzinski, Acta crystallogr., 1949, **2**, 208) для интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей кристаллом с плотной упаковкой, имеющим «ошибки наложения» слоев.
Б. П.

53722. Рассеяние рентгеновских лучей заторможенным ротатором. III. Атодзи, Липском (The X-ray scattering from a hindered rotator. III. Atoji Masao, Lipscomb William N.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 11, 726—729 (англ.)

Тормозящий потенциал трехмерного ротатора, зависящий от углов Эйлера, разложен по обобщенным полиномам Лежандра. Методами теории групп в применении к отдельным гармоникам разложения получен средний структурный фактор. Подробно рассмотрены двухатомная молекула в потенциале симметрий T_d и O_h, в потенциале $V(\theta_A, \varphi_A) = -C_A xyz/r^3$ для атома А и $-C_B xyz/r^3$ для атома В, а также тетраэдрич. молекула в потенциале симметрии O_h. Часть II см. РЖХим, 1953, 6077.
А. А.

53723. Вероятное распределение для координат атомов. Карл, Хауптман (Probability distributions for atomic coordinates. Karle J., Hauptman H.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 4, 375—376 (англ.)

Авторы предлагают решение основной проблемы структурного анализа путем нахождения вероятного распределения координат заданного атома при известных значениях структурных и атомных факторов. Предполагается, что главный максимум такого распределения представляет собой наиболее вероятное значение координат x, y, z рассматриваемого атома. Даны ф-лы для центросимметричного и асимметричного случаев и показана возможность их преобразования для любой пространственной группы и атома, занимающего общую позицию. Отмечается, что выведенные ф-лы отличаются большой сложностью и основываются на ряде допущений, нуждающихся в дальнейшей проверке.
М. П.-К.

53724. Основная система неравенств, связывающих структурные факторы. Волф, Бауман (A fundamental set of structure — factor inequalities. Wolff P. M., Bouman J.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 4, 328—333 (англ.)

Основной системой авторы называют ту совокупность независимых неравенств, действующих между структурными факторами с заданными индексами, из которых могут быть получены все другие неравенства. Показано, что все известные неравенства, связывающие отражения H, H', $2H$, $2H'$, $H-H'$ и $H+H'$ для центросимметричной структуры, можно получить из четырех основных: одного нового типа $(U_{H+H'} + U_{H-H'} - 2U_H U_{H'})^2 \leqslant (1 + U_{2H} - 2U^2_H)(1 + U_{2H'} - 2U^2_{H'})$ (1) и трех типа $(U_H \pm U_{H'})^2 \leqslant (1 \pm U_{H+H'}) \times (1 \pm U_{H-H'})$. Расчет экстремального значения $U_{H+H'}$ при произвольном изменении распределения (положительной) электронной плотности и при заданных значениях остальных пяти структурных факторов подтвердил, что приведенная система из четырех неравенств является основной. Разработан удобный графич. метод изображения результатов расчета путем нанесения экстремальных значений $U_{H+H'}$ в функции $U_{H-H'}$ при заданных значениях остальных U. Обсуждается неравенство Карла—Хауптмана $(U_{H\pm H'} - U_H U_{H'})^2 \leqslant (1 - U^2_H)(1 - U^2_{H'})$; найдено, что в асимметричном случае оно аналогично новому неравенству (1).
М. П.-К.

53725. Прямое определение кристаллических структур. Ванд (A direct approach to the determination of crystal structures. Vand V.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 4, 343—346 (англ.)

Сущность предлагаемого метода состоит в получении набора таблиц значений структурных факторов для всех возможных комбинаций координат атомов (при перемещении последних по ячейке с заданным интервалом a/n) и в сопоставлении этих таблиц с совокупностью эксперим. значений (F). Автор составил таблицы для одномерных структур с одинаковыми атомами (Vand V. Tables for direct determination of crystal structures. Glasgow, Chemistry Department of the University, 1953) для центросимметричных структур вплоть до 10 атомов на ячейку, для нецентросимметричных — до 4 атомов включительно. Элементарная ячейка подразделена на 16 интервалов (при 10 атомах и 16 интервалах число возможных комбинаций расположения атомов равно 1287). Учтены отражения вплоть до восьмого порядка. Затруднение, проистекающее из необходимости подразделения ячейки на конечное число интервалов, анализируется при помощи N-мерного фигуративного пространства (где N — число неизвестных координат), рассеченного на клетки ($N-1$)-мерными поверхностями, каждая из которых соответствует заданному значению одного из $F(h)$. Даются графики значений $F(1)$ и $F(2)$ в функции различных комбинаций координат атомов. Полученные результаты полезны, по мнению автора, не только в практич. работе, но и для интерпретации теоретич. вопросов.
М. П.-К.

53726. Решение фазовой проблемы для пространственной группы $P\overline{1}$. Хауптман, Карл (Solution of the phase problem for space group $P\overline{1}$. Hauptman H., Karle J.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 4, 369—374 (англ.)

На основе найденных авторами ф-л распределения значений структурных амплитуд и распределения знаков структурных амплитуд предлагается определенная последовательность действий для нахождения знаков амплитуд, состоящая из восьми стадий вычислительных операций. Метод не требует предварительного знания ни одного знака и предполагает только наличие достаточно большого числа отражений и знание хим.

состава кристалла. Вычисления могут проводиться с помощью электронных вычислительных машин. По мнению авторов, предлагаемая методика может служить общим практич. методом решения фазовой проблемы для группы $P\bar{1}$. Более общая трактовка вопроса применительно к любой центросимметричной пространственной группе рассмотрена авторами ранее (Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal. A. C. A. Monograph № 3, Ann Arbor: Edwards, 1953). М. П.-К.

53727. Геометрия плоских сеток. 1 Джасуон, Дов (The geometry of lattice planes. 1 Jaswon M. A., Dove D. B.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 2, 88—91 (англ.)

Показано, как путем несложных алгебраич. вычислений можно определить координаты любой точки решетки в плоскости (*hkl*). Применив эти вычисления к серии плоских сеток (*hkl*), можно определить величину так называемого вектора смещения (вектор, соединяющий точку на плоскости с проекцией соответствующей точки на ближайшей соседней плоскости), характерную для каждой данной серии плоских сеток. Практически эти вычисления могут быть использованы, напр., при кристаллографич. трактовке атомных перемещений в двойниках, полученных в результате деформаций, а также при определении структуры сдвигов в кристаллах. Г. Б.

53728. Является ли ниггллит монотеллуридом платины? Груневелд-Мейер (Niggliite, a monotelluride of platinum? Groeneveld Meijer W. O. J.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7—8, 693—696 (англ.)

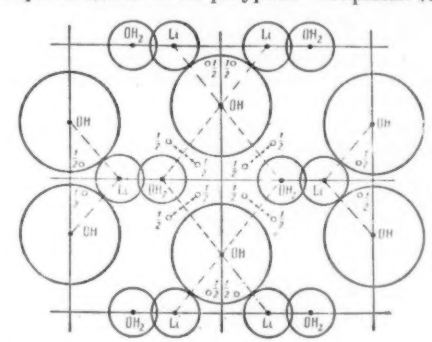
Приводятся рентгенографич., оптич. и хим. доказательства, указывающие на то, что ниггллит является монотеллуридом платины PtTe, а не $PtTe_2$, как предполагалось ранее (Scholtz D. L., Publ. Univ. Pretoria, 1936, Ser. 2, № 1, 81). Решетка гексагональная с *a* 4,111, *c* 5,446 А (дебаеграмма, λ Cu-K_α). Указывается на близость параметров решетки PtTe с PdTe и IrTe (РЖХим, 1956, 22196). Е. Р.

53729. Кристаллография «коэзита». Рамсделл (The crystallography of «coesite». Ramsdell Lewis S.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11-12, 975—982 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически исследованы монокристаллы и двойники «коэзита» или «С-кремнезема», являющегося разновидностью SiO_2, полученной в условиях больших давлений (РЖХим, 1955, 13763). Изучению подвергались мелкие (0,1—0,6 *мм*) кристаллики. Вейссенбергограммы, снятые на излучении Cu-K_α, позволили установить параметры решетки: $a = c =$ 7,23; *b* 12,52 А; β 120°. Хотя геометрия элементарной ячейки указывает на принадлежность кристалла к гексагональной сингонии, в действительности «коэзит» моноклинный. Это однозначно устанавливается из рассмотрения интенсивностей различных рефлексов и закона погасания. Возможные ф. гр. *Cc* или *C*2/*c*, $n = 16$. Два типа двойников по плоскостям (100) и (021) были обнаружены в основном по рентгеновским данным. Л. Ц.

53730. Молекула воды в кристалле моногидрата гидроокиси лития. Рабо (La molécule d'eau dans le cristal de lithine monohydratée. Rabaud Hélène), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 25, 1959—1961 (франц.)

Повторно рентгенографически исследована определенная ранее (Pepinski R., Phys. Rev., 1939, **55**, 1115) структура кристаллов $LiOH \cdot H_2O$ с целью уточнения деталей структуры и локализации атомов H. Уточнены положения атомов и величины межатомных расстояний (в А; фактор *R* уменьшился при этом от 0,18 до 0,074): Li U_y 0,348; OH U_x 0,285; H_2O U_y 0,207; Li — Li 2,51; OH ··· OH_2 2,66. Уточнение проводилось методом разностных синтезов для двумерной проекции вдоль [001], подсчитанных при помощи фотосумматора. Введены температурные поправки: для Li



$B = 1{,}35$; OH 0,95; H_2O 1,50. Эксперим. значения $F(hk0)$ исправлены с учетом вторичной экстинкции $F'(hk0)_{набл} = F(hk0)_{набл} \exp(-kI_{набл})$ при $k = 0{,}75 \cdot 10^{-3}$. На синтезах выявлены атомы H, каждый из которых представлен в виде двух равных по высоте максимумов (см. рис.). В случае молекул H_2O это объяснено тепловыми колебаниями молекулы с амплитудой ± 20°; расстояние O—H 1А, угол H—O—H 100°. Связь HO—O . . . OH (2,66 А) слишком слаба, чтобы полностью затормозить вращение молекулы H_2O. В ионе OH^- максимумы, соответствующие атому H, расположены в непосредственной близости к связи Li^+ — OH (1,95 А) и на расстоянии 1,2 А от центра атома O. С учетом атомов H фактор *R* снижается до 0,060. Г. Г.

53731. Дальнейшее уточнение кристаллической структуры нитрита натрия методом наименьших квадратов. Карпентер (Further least — squares refinement of the crystal structure of sodium nitrite. Carpenter G. B.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 852—853 (англ.)

Структура $NaNO_2$ была определена ранее (РЖХим, 1955, 18200). В настоящей работе проведено с применением метода наименьших квадратов уточнение структуры путем: а) включения большего кол-ва данных, б) учета нормирующего и температурного факторов, в) использования исправленных взвешенных значений структурных амплитуд. Исправл. значения координат атомов: Na *z* 0,5862; N *z* 0,1188, O *y* 0,1944; межатомных расстояний: N — O 1,236 А; валентных углов: O — N — O 115,4°. Как показывают результаты, пренебрежение нормирующим и температурным факторами оказывают меньшее влияние на величину стандартных отклонений, чем на положения атомов. Г. Г.

53732. Кристаллическая структура α-байерита $Al(OH)_3$. **Шашвари** (The crystal structure of α-bayerite, $Al(OH)_3$. Sasvári K.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1956, **4**, № 1, 123—129 (англ.; рез. русс.)

Подтверждается ранее сделанное предположение (Montoro V., Ric. Sic. Progr. Techn., 1942, **13**, 565) о структурной близости α-байерита и гидраргиллита. В результате кристаллогеометрич. анализа структуры получены координаты атомов, отнесенные к ф. гр. *C* 2/*m* ($n = 4$): 4 Al в (*g*), $y = 1/3$; 4 $(OH)_{(1)}$ в (*i*), $x = 1/3$, $z = -0{,}22$; 8 $(OH)_{(2)}$ в (*j*), $x = 1/6$, $y = 1/6$, $z = +0{,}22$. Обнаружено соответствие вычисленных и эксперим. (метод порошка) величин интенсивностей. Структура

α-байерита моноклинная (β ~ 90°), псевдогексагональная; основу строения составляют слои из Al-октаэдров, параллельные (001). Ю. П.

53733. К структуре β-волластонита, соли Мадрелля и полиарсената натрия. Дорнбергер-Шифф, Либау, Тило (Zur Struktur des β-Wollastonits, des Maddrellschen Salzes und des Natriumpolyarsenats. Dornberger-Schiff K., Liebau F., Thilo E.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 752—754 (нем.; рез. англ.)

На основании близости параметров решеток и анализа соответствующих проекций Паттерсона отмечается структурная близость высокотемпературной модификации $(NaPO_3)_x$ (**I**), полиарсената $(NaAsO_3)_x$ (**II**) и β-волластонита (**III**). Более подробным исследованием **II** установлено, что основой структуры этого соединения являются сильно изогнутые анионные цепи, тянущиеся вдоль оси *b*; в силу аналогии с **II** наличие цепочек констатируется также в структурах **I** и **III**. Таким образом, данные авторов опровергают предложенный ранее (Barnick M., Mitt. K.-Wilh.-Inst. Silikatforsch., 1936, № 172) вариант структуры **III**, предполагающий существование колец $[Si_3O_9]^{6-}$, как основы строения **III**. Цепочечная структура хорошо объясняет волокнистость и совершенную спайность исследованных соединений параллельных оси *b*. Ю. П.

53734. Кристаллическая структура бертьерита $FeSb_2S_4$. **Бургер, Хан** (The crystal structure of berthierite, $FeSb_2S_4$. Buerger M. J., Hahn Theodor), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 3-4, 226—238 (англ.)

Рентгенографически определена структура бертьерита $FeSb_2S_4$. Ромбич. сингония; *a* 11,44, *b* 14,12, *c* 3,76 A, $n = 4$, ф. гр. *Pnam*. Координаты атомов найдены построением проекции Паттерсона, расшифрованной с помощью функции минимализации, и проекций электронной плотности ρ(*xy*) и ρ(*xz*). Все атомы расположены в 4 (*c*) *xy* $^1/_4$: Fe *x* 0,316; *y* 0,334; $Sb_{(1)}$ 0,145; 0,062; $Sb_{(2)}$ 0,037; 0,386; $S_{(1)}$ 0,195; 0,272; $S_{(2)}$ 0,424; 0,184; $S_{(3)}$ 0,226; 0,492; $S_{(4)}$ 0,451; 0,405. Каждый атом Sb окружен тремя атомами S на расстоянии ~2,5 A с образованием групп SbS_3. Эти группы связываются двумя из трех атомов S в цепи SbS_2 и Sb_2S_4, параллельные оси *c*. Атомы Fe, связывая цепи друг с другом, окружены 4S (2,46) + 2S (2,64) (искаженный октаэдр). Длины связей Fe — S указывают на их ионный характер. Соединение может быть описано ф-лой $[Fe^{2+}(SbS_2)_2^-]$. Е. Р.

53735. О хлороауратах Ag — Rb и Ag — NH_4. **Феррари, Кавалька, Нарделли** (Sui cloroaurati di argento e rubidio e di argento e ammonio. Ferrari Adolfo, Cavalca Luigi, Nardelli Mario), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 12, 1551—1557 (итал.)

Из р-ров смесей соответствующих хлоридов выделены комплексные соли $Rb_6Ag_2Au_3Cl_{17}$ (**I**) и $(NH_4)_6Ag_2Au_3Cl_{17}$ (**II**). Составы **I** и **II** установлены аналитически. Обе соли кристаллизуются в ромбич. сингонии. Рентгенографически определены параметры решетки: **I** *a* 11,184, *b* 21,033, *c* 6,742 A; **II** 11,312, 21,036, 6,704 A; для **I** ρ_4^{22} 4,03, для **II** ρ_4^{19} 3,09 $n = 2$, возможные ф. гр. D_{2h}^{25}; $D_2^{8,9}$; C_{2v}^{20}. Б. К.

53736. Кристаллическая структура $N(C_2H_5)_4J_7$. **Хавинга, Вибенга** (The crystal structure of $N(C_2H_5)_4J_7$. Havinga E. E., Wiebenga E. H.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **B 58**, № 5, 412—414 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры $N(C_2H_5)_4J_7$. Параметры решетки: *a* 11 50, *b* 15,66, *c* 12,37 A, $\rho_{изм}$ 3,08, $\rho_{рент}$ 3,04, $n = 4$, ф. гр. *Abam*. Из Вейссенбергограмм, снятых на излучении Mo-K_α, получено 143 значения *F* (*hkl*). Знаки 28 структурных амплитуд определены из неравенств Харкера—Каспера. С помощью их построена первая проекция Фурье вдоль (001), на которой выявились атомы J, положение их уточнено методом последовательных приближений: $J_{(1)}$ 4 (*a*) 0 0 0; $J_{(2)}$ 8 (*f*) 0,926, 0,178, 0; $J_{(3)}$ в 16 (*g*) 0,157, 0,193, 0,179. Положение атомов N определено построением синтеза $(F_0 - F_c)$: $x = 0$, $y = 0$, $z = 0,500$. Структура состоит из ионов $N(C_2H_5)_4^+$, J_3^- и молекул J_2. Расстояние между атомами J в молекуле J_2 равно 2,76 A (в иоде 2,68 A). Кратчайшее межмолекулярное расстояние $J_2 — J_3^-$ 3,47 A (среднее межмолекулярное расстояние в иоде 3,56 A). Ионы J_3^- в отличие от CsJ_3 и Cs_2J_8 симметричны и линейны. Однако возможно, что это лишь эффект статистич. расположения нелинейных и несимметричных ионов J_3^- по двум ориентациям с углом поворота 180°. Г. Г.

53737. Кристаллическая структура петалита, $LiAlSi_4O_{10}$. **Цеман-Хедлик, Цеман** (Die Kristallstruktur von Petalit, $LiAlSi_4O_{10}$. Zemann-Hedlik Anna, Zemann J.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 781—787 (нем.; рез. англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (фильтр. излучения λCu, λMo и λAg; эквинаклонный метод Вейссенберга и прецессионный). Параметры решетки: *a* 11,76, *b* 5,14, *c* 7,62 A, β 112,4°, $n = 2$, ф. гр. *P*2/*a*. По сравнению с данными предыдущих исследователей петалита (Gossner B. Mussgnug F., Z. Kristallogr., 1930, **74**, 62; Tavora E., Ann. Acad. bras. Sci., 1952, 24, 175) период *c* оказался вдвое меньшим. Анализ двумерных синтезов Паттерсона в сочетании с геометрич. анализом позволил определить положение атомов (Si, Al) и O. Методом последовательных приближений в построении синтезов Фурье получены окончательные координаты всех атомов в структуре. Точность в определении координат атомов Si и Al ~0,02 A, атомов O ~0,04 — 0,06A, максим. точность в определении координат атомов Li не превышает 0,06 A. Коэфф. достоверности: $R = 0,24$ для отражений *hk*0, $R = 0,25$ для *h*0*l* и $R = 0,22$ для 0*kl*. Межатомные расстояния (в A): $Si_{(1)}$ — 4O 1,60—1,64; $Si_{(2)}$ — 4O 1,59—1,63; Al — 4O 1,73 (2), 1,68 (2); Li — 4O 1,86 (2), 2,05 (2); O — O в $Si_{(1)}$-тетраэдре 2,57—2,72; в $Si_{(2)}$-тетраэдре 2,55—2,70; в Al-тетраэдре 2,58—2,96; в Li-тетраэдре 2,58—3,45. Структуру можно рассматривать либо как каркасную с трехмерной связью из Si- и Al-тетраэдров, либо как слоистую; в последнем случае основа строения петалита — слои из Si-тетраэдров состава $[Si_2O_5]_\infty$. Слои параллельны (001) и связаны друг с другом Li- и Al-тетраэдрами. Трактовка структуры как слоистой хорошо согласуется с совершенной спайностью минерала по (001). Ю. П.

53738. Структура и морфологические особенности фторфлогопита и теннолита. Ямзин И. И., Тимофеева В. А., Шашкина Т. И., Белова Е. Н., Гликин Н. В., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, **84**, № 4, 415—424

Получены кристаллы искусств. слюд, принадлежащих к структурному типу фторфлогопита (теннолит $KMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$ и фторфлогопит $KMg_3[Si_3AlO_{10}]F_2$). Кристаллизация велась в Pt-тиглях в печи с карборундовыми нагревателями; расплав, содержащий смесь х. ч. компонентов (окислов и фторидов), взятых в сте-

химетрич. соотношениях, затвердевал при медленном снижении т-ры. По результатам дифференциального термич. анализа т-ра кристаллизации фторфлогопита 1340±5°, тениолита 1185±5°. Из рентгенограмм колебания определено: для фторфлогопита *a* 5,32, *b* 9,16, *c* 10,2 A, β 100°± 15′, для тениолита 5,27, 9,13, 10,25 A, 100°±15′. Приведена спектральная кривая поглощения тениолита и определены показатели преломления: $n_g = 1{,}540$, $n_m = 1{,}540$, $n_p = 1{,}513$. Приведены результаты исследования рельефа базисной грани кристаллов тениолита; обнаружены спирали роста. Отмечается связь внешнего облика и внутреннего строения кристаллов с соответствующими формами их спирального роста. Н. Г.

53739. Везувианит из Хиндубаг (Белуджистан). Шамс (Vesuvianite from Hindu Bagh (Baluchistan). Shams Faiz Ahmad), Pakistan J. Scient. Res., 1955, **7**, № 1, 35—37 (англ.)

Везувианит из Белуджистана найден в виде кристалликов размером 1—1,5 *см*. Рентгеновское исследование проводилось методами вращения (λ Cu-K_α) и порошка (λ Cr-K_α). Параметры решетки: *a* 15,3261, *c* 11,8857 A, *n* = 4. Предварительные оптич. исследования показывают, что в кристалле развиты проникающие двойники, а сами монокристаллы являются двуосными. Автор считает, что истинная симметрия везувианита псевдотетрагональная, а не тетрагональная, как это везде принято считать. Л. Ц.

53740. Дальнейшие усложнения в структуре слоев щелочных полевых шпатов. Смит, Мак-Кензи (Further complexities in the lamellar structure of alkali felspars. Smith J. V., MacKenzie W. S.), Acta crystallogr., 1954, **7**, part 4, 380 (англ.)

Ранее (Laves F., J. Geol., 1952, **60**, 436, 549) было установлено, что у всех исследованных образцов полевых шпатов низкотемпературному альбиту соответствует двойникование по альбитовому закону, а высокотемпературному — по периклинному. Исследование тех же образцов показало, что для идентификации фаз необходимо измерение углов элементарной ячейки (для одной и той же фазы обнаружены различные случаи двойникования и, наоборот, для разных фаз — одинаковый закон двойникования). Приводятся данные по фазовому составу некоторых образцов полевых шпатов. Л. К.

53741. Щелочные полевые шпаты: I. Ортоклаз-микропертиты. II. Простая рентгенографическая методика изучения щелочных полевых шпатов. Смит, Мак-Кензи (The alkali feldspars: I. Orthoclase-microperthites. II. A simple X-ray technique for the study of alkali feldspars. Smith J. V., MacKenzie W. S.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7-8, 707—747 (англ.)

I. Рентгенографически исследовались монокристаллы полевых шпатов ортоклаз-микропертитовой серии различных месторождений. Для анализа рентгенограммы колебания используется небольшой участок рентгенограммы с малыми углами θ; рентгенограмма позволяет определить характер двойникования (альбитовый или периклинный). Дано сопоставление хим. состава и оптич. констант 14 образцов с величинами α* и γ*, найденными по рентгенограммам. Установлено, что изменения α* и γ* дают возможность определять состав Na-фазы. 8 образцов из 14 обнаруживают одновременное содержание трех фаз: К триклинная, К-моноклинная и Na-триклинная. Из лауэграмм, прецизионных снимков и вейссенбергограмм найдено соотношение этих фаз на 1 образце; триклинные фазы К и Na ориентированы так, что *b**-оси К-фазы симметричны около общей *b**-оси альбитового двойника Na-фазы и дают с ним угол 1° 24′; *a**-оси триклинной К-фазы также симметричны около двух *a**-осей Na-фазы и имеют угол в 48′ с *a**-осью Na-фазы; моноклинная К-фаза не имеет простых кристаллографич. соотношений с триклинными фазами; это позволяет авторам предполагать, что 2 триклинные фазы являются результатом периодич. перерастворения, и что моноклинная фаза выделилась на ранней стадии. Термич. исследование показало, что нагревание Na-фазы переводит ее в максимально микроклиновую и что процесс изменения фаз обратим. Дано сопоставление величин 2*V* 14 образцов с содержанием в них ортоклаза. Показано, что 2*V* низкотемпературного пертита зависит от природы К-фазы: значение 2*V* больше в полевых шпатах, где присутствует триклинная К-фаза, и меньше, где этой фазы нет.

II. Изучение различных типов рентгенограмм полевых шпатов показало, что наиболее пригодны для этой цели рентгенограммы колебания вокруг *b*-оси с плоскостью (001) параллельно рентгеновскому лучу и с углом колебания 15°. Кристалл устанавливается в камере с помощью телемикроскопа или вспомогательного однокружного гониометра, приспособленного к камере, с точностью 1—2° по граням (010) и (001), а в случае плохого развития этих граней — рентгеновским методом. Используется цилиндрич. камера и фильтрованное Cu-излучение. На рентгенограмме колебания Na- и К-фазы отличаются одна от другой легко, К-фаза дает рефлексы близко к центру рентгенограммы и симметрично относительно нулевой слоевой линии; рефлексы альбитового двойника Na-фазы лежат симметрично выше и ниже каждой слоевой линии на кривой постоянных ξ; рефлексы периклинного двойника — раздельно на слоевой линии (постоянная ζ); разрешение рефлексов периклинного двойника равно нулю на нулевой слоевой линии и растет с увеличением порядкового номера слоевой линии. Анортоклаз дает рефлексы различной интенсивности над и под нулевой слоевой линией; только тщательное сравнение интенсивностей рефлексов (особенно (71$\bar{7}$), (7$\bar{1}\bar{7}$), (82$\bar{7}$) и (8$\bar{2}\bar{7}$) микроклина позволяет отличить его от моноклинной К-фазы. Приведена рентгенограмма гомог. моноклинной фазы с индицированными рефлексами. Предложена упрощенная методика расчета обратных углов решетки α* и γ* триклинной фазы, сдвойникованной по альбитовому или периклинному закону. Г. С.

53742. Структура триклинного калиевого полевого шпата. Бейли, Тейлор (The structure of a triclinic potassium felspar. Bailey S. W., Taylor W. H.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 10, 621—632 (англ.)

Проведено прецизионное структурное исследование К-полевого шпата, промежуточного члена микроклиновой серии. Исследовался бесцветный кристалл из пегматитов Кодарма (Бихар, Индия), хим. анализ, оптич. и физ. свойства которого даны ранее (Spencer E., Mineral Mag., 1937, **24**, 453). Эквинаклонные вейссенбергограммы получены на фильтрованном Мо-излучении. В процессе работы использовались координаты атомов санидина. Уточнения структуры проведены 17 последовательными $F_{набл}$- и ($F_{набл} - F_{выч}$)-проекциям Фурье вдоль *a*- и *c*-осей и 3-мерными сечениями и линиями Фурье параллельно соответственно (001) и [001]. Температурный фактор *B*=4,0 A². Синтез проведен с помощью электронно-вычислительной машины CFC (модель 1). Определены (с точностью до четвертого знака) параметры 13 атомов. Средние значения межатомных расстояний (в А) и углов: $Si_{(1)}$ — O 1,645, $Si'_{(1)}$ — O 1,700, $Si_{(2)}$—O 1,611, $Si'_{(2)}$ — O 1,614, K — O 2,758—3,209, O — O при $Si_{(1)}'$ 2,775, при $Si_{(1)}$ 2,686, при $Si_{(2)}$ 2,628, при $Si_{(2)}'$ 2,635; O — $Si_{(1)}$— O 108°49′, O — $Si_{(1)}'$ — O 109°18′, O—$Si_{(2)}'$—O 109° 25′, O—$Si_{(2)}$ 109°27′, Si — O — Si 142°11′. Исследована точность определений координат атомов.

Анализируя межатомные расстояния Si — O, авторы определяют долю Al в каждом из тетраэдров: Si — O 1,645 (0,25 Al); Si — O 1,700 (0,56 Al); Si — O 1,611 (0,07 Al); Si — O 1,614 0,08 Al); сумма Al 0,96, т. е. на 3 атома Si приходится 1 атом Al. Данный микроклин является частично упорядоченным в отношении распределения атомов Si и Al. Микроклины, по мнению авторов, различаются степенью упорядоченности. Полная разупорядоченность соответствует санидину. Тщательный двумерный синтез с максим. ошибкой 0,02 A позволяет оценить степень упорядоченности и содержание Al в полевом шпате. Установлено также, что тепловые колебания K в высокотемпературной форме, санидине, больше, чем в микроклине. Г. С.

53743. Об идентичности гартита с бомбиццитом. Определение элементарной ячейки и пространственной группы. Сообщение I. Пеллиццер (Sulla identità della hartite con la bombiccite. Determinazione della cella elementare e del gruppo spaziale. Nota I. Pellizzer Renato), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955, **19**, № 1-2, 58—62 (итал.)

Идентичность бомбиццита (природного и синтетич.) с гартитом доказана рентгенографически (методы порошка, вращения, Вейссенберга). Параметры его решетки: b 11,54, c 7,50 A. Н. Ш.

53744. Кристаллическая структура дипиридиномеркурохлорида. Грденич, Крстанович (The crystal structure of dipyridino-mercuric chloride. Grdenić D., Krstanović I.), Arhiv za kemiju, 1955, **27**, № 3, 143—148 (англ.; рез. хорв.)

Соединение $HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки: a 17,70, b 8,62, c 3,90 A, β 93°, $n = 2$, ф. гр. $P2_1/a$. Исследование проводилось на излучении Cu-K_α методом вращения и Вейссенберга. Структура определена построением двухмерных рядов электронной плотности. Каждый атом Hg окружен по вершинам искаженного октаэдра двумя атомами Cl на расстоянии 2,34 A, двумя атомами N на расстоянии 2,60 A и более далекими атомами Cl на расстоянии 3,25 A. На основе структуры сделан вывод, что соединение содержит недеформированные молекулы $HgCl_2$ и пиридина, который играет роль кристаллосольвата. В. П.

53745. Диффракция рентгеновских лучей от нафталина в жидком и твердом состоянии. II. Ченнамо (Diffrazione di raggi X nella naftalina allo stato liquido ed allo stato solido. (II). Cennamo F.), Nuovo cimento, 1954, **12**, № 2 165—173 (итал.; рез. англ.)

Произведено сравнение распределения интенсивности диффрагированных рентгеновских лучей от нафталина в виде порошка и в жидком состоянии. Считая, что переход от жидкого к твердому состоянию совершается с малым изменением микроструктуры, и учитывая появление при этом эффектов, аналогичных эффектам, вызванным сильным расширением в порошках, автор пытается из измерений таких расширений установить размеры агрегатов молекул в жидком состоянии. Часть I см. Rend. Acc., 1952, **12**, 294. В. Г.

53746. Структура триклинной формы пара-дихлорбензола. Усти, Кластр (Structure de la forme triclinique du paradichlorobenzène. Housty Jacques, Clastre José), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 2, 267—269 (франц.)

Определена структура триклинной формы n-дихлорбензола, устойчивой свыше 32°, которая сравнивается с ранее найденной моноклинной низкотемпературной модификацией (Bezzi C. S., Croatto U., Bua E., Acta crystallogr., 1952, 5, 825). Параметры триклинной ячейки: a 7,33, b 5,95, c 3,98 A, α 93°10′, β 113°35′, γ 93°30′; $n = 1$, ф. гр. C_1. Положения атомов Cl и C определены методом суперпозиции (Clastre J., Gay R., Bull. Soc. franç. minéral et cristallogr., 1950, **73**, 202) на основе функции Паттерсона. Структура уточнена методом разностных рядов; синтез Фурье выполнен при помощи фотосумматора (Eller G. von, C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 2333). Координаты атомов: Cl x 0,331, y 0,304, z 0,964; $C_{(1)}$ 0,141, 0,133, 0; $C_{(2)}$ 0.953, 0,213, 0,840; $C_{(3)}$ 0,800, 0,070, 0,840. Межатомные расстояния (в A): $C_{(1)} - C_{(2)}$ 1,39; $C_{(2)} - C_{(3)}$ 1,37; $C_{(1)} - C'_{(3)}$ 1,40; $Cl - C_{(1)}$ 1,73; валентные углы: $C_{(3)} C_{(1)} C_{(2)}$ 131, $C_{(1)} C_{(2)} C_{(3)}$ 114°35′; $C_{(1)}C_{(2)}C_{(3)}$ 114°25′; $ClC_{(1)}C_{(2)}$ 114°25; $ClC_{(1)}C'_{(3)}$ 114°25′; $ClC_{(1)}C'_{(1)}$ 174°45′. Расстояние между атомами Cl в двух соседних молекулах равно 3,17 A Молекула имеет плоскость симметрии (вдоль $Cl - C_{(1)} - C'_{(1)} - Cl'$); связь $C_{(1)} - Cl$ образует угол 5°15′ с направлением $C_{(1)} - C'_{1}$ Г. Г.

53747. Строение 1,4-дифенил-1,4-диарсоциклогексана. Найберг, Хилтон (The conformation of 1 : 4-diphenyl-1 : 4-diarsacyclohexane. Nyburg S. C., Hilton J.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 6, 358—359 (англ.)

1,4-дифенил-1,4-диарсоциклогексан (РЖХим, 1956, 54503) ромбич. кристаллы, a 7,41, b 16,74, c 11,90 A, n-4, ф. гр. $Pbcn$. Вычислены проекции (100) Паттерсона и Фурье. Из распред ления ρ (0yz) следует, что молекула центросимметрична, имеет конфигурацию кресла; фенильные группы занимают одно из двух возможных положений у атома As (единственно осуществимое из-за стерич. взаимодействия C_6H_5-групп с центральным кольцом). С. К.

53748. Кристаллографическое исследование двух изомеров октахлорциклогексенона. Денивелль, Фор, Рера, Рера (Etude crictallographique de deux isomères de l'octochlorocyclohexènone. Denivelle Léon, Fort Roland, Rérat Berthe, m-me, Rérat Claude), C. r. Acad. Sci., 1955, **241**, № 25, 1956—1959 (франц.)

Приводятся кристаллографич. и рентгенографич. данные для δ = (**I**) и γ = (**II**) изомеров C_6OCl_8 (δ-форма описана впервые) **I** (т. пл. 105—106°), кристаллы, полученные из р-ра в CH_3COOH или в петролейном эфире, бесцветные, триклинные. Гониометрически измерены углы: (001): (110) = 99°09′; (010): (110) = 51°25′; (010): (001) = 86°04′. В камере Вайссенберга определены параметры решетки: a 8,44, b 12,6, c 6,00 A, α 103°48′, β 69°45′, γ 100°40′, $\rho_{изм}$ 2,08, $\rho_{рент}$ 1,97, $n = 2$. **II** (т. пл. 85°), кристаллы, полученные из р-ра в гексане, бесцветные, моноклинные призмы, удлиненные вдоль оси (001), наиболее выражены грани {100}. Параметры решетки: a 12,50, b 13,76, c 8,38 A, β 123°30′, $\rho_{изм}$ 2,058, $n = 4$, ф. гр. $P\,2_1/C$. Г. Г.

53749. Кристаллографическое, оптическое и рентгенографическое исследование некоторых органических веществ. Луитлен (Kristallographische, optische und röntgenographische Untersuchung von mehreren organischen Substanzen. Luithlen Helga), Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. 1, 1954, **163**, № 6—7, 425—437 (нем.)

Исследованы соединения: (**I**), $(C_6H_5)_2C(OH)CH_3$ **II**, $(NHCH_2COOC_2H_5)_2CO$ (**III**); 3,24-диоксихолан (**IV**) и метиловый эфир 1-окси-2-этил-5-аминобензойной к-ты (**V**). **I**: моноклинная сингония (голоэдрич.), простые формы {110}, {010}, {001}; в-во оптически двухосное (отрицательное), показатель $2V = 52°30′$, $n_g = 1,5771$. Параметры решетки: a 11,38 A, b 14,27 A, c 16,77 A, β =

$= 74°30'$, $\rho_{изм}$ 1,255, $\rho_{рент}$ 1,265, $n = 4$; вероятная ф. гр. C^6_{2h}. **II**: тетрагональные кристаллы, простые формы {011} и {110}, $a:c = 0,4395$; в-во оптически одноосное (отрицательное); n_m 1,6283, n_g 1,6613. Параметры решетки: c 7,54, a 17,2 A; $\rho_{изм}$ 1,163; $n = 8$; вероятная ф. гр. $P4_22_1$. **III**: ромбич. (голоэдрич.), простые формы: {110}, {720}, {100}, {7.12.0}, {010}, {001}; в-во оптически двухосное (отрицательное), n_m 1,5338, $2V_g = 95°$. Параметры решетки: a 10,82, b 11,45, c 9,27 A, $\rho_{изм}$ 1,326, $\rho_{рент}$ 1,333, $n = 4$. **IV**: моноклинные кристаллы, простые формы {120}, {100}, {021}; $a:b:c = 1,565:1:0,390$; $\beta = 71°11'$. Оптич. данные: в-во двухосное положительное, n_p 1,5497; $2Vg = 67°30'$, оптически активное с $[\alpha]^{17} D$ $+35,5°$; параметры решетки a 30,6, b 19,6, c 7,63 A, $\rho_{изм}$ 1,053, $\rho_{рент}$ 1,060, $n = 8$. **V**: кристаллы ромбич. (голоэдрич.), простые формы {110}, {100}, {311}, {331}. Отношение $a:b:c = 1,303:1:0,287$. Оптич. данные: кристаллы двухосные, видимо, отрицательные, n_m 1,6438. Параметры решетки: a 28,67, b 22,06, c 6,35 A, $\rho_{изм}$ 1,270, $\rho_{рент}$ 1,282, $n = 16$. С. К.

53750. Электронографическое исследование структуры сублимированных слоев селена и теллура. Семилетов С. А., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, № 11, 115—120

Исследована структура тонких слоев Se и Te, получавшихся возгонкой в вакууме на слюду, NaCl и целлулоидные пленки. При возгонке Se на подложки, находящиеся при комнатной т-ре, наблюдалось образование аморфных пленок. Прогрев таких пленок при 60—70° приводит к образованию одной из моноклинных модификаций, а при 90—100° — к образованию гексагональной модификации. При исследовании Te систематически наблюдалось образование ориентированных пленок. Разобраны различные случаи ориентации кристалликов Te относительно слюды и NaCl, обусловленные различной т-рой подложек. Для параметра атомов в структуре Te, определенного по проекции Φ^2_{hk0}-ряда и уточненного методом наименьших квадратов, получено значение $x = 0,266$. Это значение так же, как и значения периодов решеток, совпадают с рентгеновскими данными (Bradley A. J., Phylos. Mag., 1924, **48**, 477). С. С.

53751. Электронографическое исследование системы сплавов кадмий — теллур. Семилетов С. А., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, № 11, 121—123

Исследованы системы сплавов Cd — Te, полученных в виде тонких слоев возгонкой в вакууме исходных компонентов и соединения CdTe. Установлено существование неизвестной ранее гексагональной модификации CdTe и показано, что она обладает структурой типа вюрцита с периодами: a 4,56, c 7,46 kX. Во всех исследованных образцах CdTe наблюдалось присутствие кристаллов обеих модификаций, что объясняется малой разницей энергий их решеток. Аналогичное явление наблюдалось также при исследовании пленок CdS и CdSe. С. С.

53752. О некоторых диффракционных свойствах глинистых минералов, представленных в электронограммах от наклонных текстур. Звягин Б. Б., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 85—92

Для текстурированных поликристаллов моноклинной сингонии с осью текстуры c^* рефлексы наклонных (косых) электронограмм сгруппированы по эллипсам hk, так что положение каждого рефлекса определяется двумя величинами: малой осью эллипса b_{hk} и расстоянием рефлекса от малой оси D_{hl}. Причем $D_{hl} = hp + lq$, где $p = L_\lambda/a \sin\varphi \operatorname{tg}\beta$, $g = L_\lambda/c \sin\gamma \sin\beta$, L_λ — обычная постоянная электронограммы, φ — угол поворота препарата. Анализ величин b_{hk} и D_{hl} позволяет найти элементарную ячейку (a, b, c, β) и проиндицировать электронограмму. Необходимые в этом процессе величины q находятся как разности D_{hl} для рефлексов одного и того же эллипса, взятых через такое их число, которое на единицу меньше числа рефлексов, имеющих на данном эллипсе один и тот же индекс l (для каждой комбинации hk с одним и тем же l на данном эллипсе могут быть два рефлекса, отличающиеся знаком h, если $h \neq 0$, и один рефлекс, если $l = 0$). Величина p находится как $p = [\min(D_{hl} - lg)]/h$. Равенству $D_{hl} = hp + lq$ может удовлетворять и бесчисленное множество других значений p', q', равных $p' = mq/n \pm p$, $q' = q/n$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$; $n = 1, 2 \ldots$). Им соответствуют в решетке ячейки с величинами $\vec{a}' = \pm\vec{a}$ и $\vec{c}' = \pm m\vec{a} + n\vec{c}$ и в электронограмме индексы рефлексов $h' = \pm h$, $l' = nl \mp mh$. Указывается, что такую взаимосвязь между величинами p и q, элементарными ячейками и индексами рефлексов необходимо учитывать и использовать при анализе электронограмм глинистых минералов, в которых рефлексы различных эллипсов в зависимости от hk могут отражать периоды с «строгой повторяемости» и миним. периоды «нестрогой повторяемости» и могут быть по-разному чувствительны к совершенству структуры. Это соответствует тому, что в отношении рассеяния в разных направлениях слои глинистых минералов либо идентичны, либо различны. Обычно миним. периоды «нестрогой повторяемости» определяются рефлексами тех эллипсов, для которых $k = 3k'$. Периоды «строгой повторяемости» и соответствующие им элементарные ячейки определяют рефлексы с $k \neq 3k'$, которые располагаются на изолированных эллипсах, так как на каждом эллипсе лежат рефлексы с одинаковыми значениями $3h^2 + k^2$. Б. З.

53753. Взаимодействие электронов с твердыми телами. Глемзер, Бутенут (Wechselwirkung von Elektronen mit festen Stoffen. Glemser Oskar, Butenuth Gottfried), Naturwissenschaften, 1953, **40**, № 19, 508—509 (нем.)

Обсуждаются результаты работы (РЖХим, 1956, 25221) по электронной бомбардировке тонких слоев $KMnO_4$ в электронном микроскопе. Оптимальное напряжение разложения $KMnO_4$ (при плотности тока 0,5—1,5 *мка/см²*) равно 6 *кв*, что соответствует энергии, необходимой для ионизации электронным ударом *K*-оболочки Mn. Автор заключает, что ионизация внутренних оболочек центрального атома является первичным актом разложения $KMnO_4$. Хим. состав продуктов разложения в слое $KMnO_4$ зависит от интенсивности электронного пучка. Вероятность разложения растет с интенсивностью: увеличение последней в $10^5 - 10^6$ раз приводит к тому, что разложение имеет место и при напряжениях, отличных от оптимального, напр., при 50 *кв*. И. Д.

53754. Оптическая анизотропия кристаллов ароматических соединений. Датт (Optical anisotropy of aromatic crystals. Dutt M. N.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 9, 700—771 (англ.)

Показано, как с помощью оптич. анизотропии кристаллов ароматич. соединений можно определять ориентацию бензольного кольца в элементарной ячейке. Приведены значения показателей преломления кристаллов антрахинона, *м*-динитробензола, дигидрата флороглюцина, тетрахлорида нафталина, *м*-аминофенола. Базируясь на этих данных и считая, что по направлению, перпендикулярному плоскости бензоль-

ного кольца, кристалл имеет наименьший показатель преломления, а по направлению, близкому к плоскости бензольного кольца, — наибольший показатель преломления, автор находит ориентацию бензольного кольца для изученных соединений. По мнению автора, метод применим в случае не очень сложных структур. В. П.

53755. О включениях окиси меди внутри меднозакисного слоя. Андриевский А. И., Мищенко М. Т., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 11, 1893—1897

С помощью оптич. микроскопа исследовано распределение включений CuO в слое Cu_2O, образованном на Cu при т-рах $>1026°$. Поверхностный слой состоит целиком из Cu_2O; внутренний слой состоит из смеси Cu_2O и CuO; слой, находящийся в контакте с металлом, состоит почти из чистой Cu_2O. Наибольшее кол-во CuO обнаружено приблизительно в середине окисной пленки. В некоторых случаях включения CuO, соединяясь между собой, образуют цепочки. На поверхности слоя Cu_2O при охлаждении также образуется CuO, причем в некоторых случаях не на границах зерен, а на гранях монокристаллов Cu_2O. Форма кристалликов CuO на разных гранях монокристаллов Cu_2O не одинакова, но на одной и той же грани все кристаллики CuO имеют одинаковую форму. На основании изложенного авторы предполагают, что теплопроводность межкристаллитных прослоек выше теплопроводности зерен Cu_2O. Определенного вывода о том, образуется ли CuO во время нагревания образца меди выше 1026° или же во время охлаждения его, не сделано. Р. Ш.

53756. Электронномикроскопические исследования медных электродов. Окада, Магари, Капуи (銅電解面の電子顯微鏡的觀察. 岡田辰三, 鈎三郎, 勝井堅太郎), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, **7**, март, 123—126 (япон.; рез. англ.)

Методами прохождения и отражения рентгеновских лучей, а также с помощью электронного микроскопа исследована связь между ориентировкой Cu-осадка из гальванич. ванны (р-р $CuSO_4$, 1% желатины) и ориентировкой поверхности кристалла-подкладки. Желатина сильно влияет на поверхность Cu-осадка, но не на его ориентировку. А. Х.

53757. Об устойчивости кристаллических решеток. Тихонова Л. В., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1955, вып. 34, 272—275

Исследованы условия устойчивости одноатомной кубич. гранецентрированной решетки при т-рах, отличных от абс. нуля. Ш. К.

53758. Поверхностная энергия твердых тел. Кузнецов В. Д., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1955, вып. 34, 55—79

Доклад об исследованиях автора с сотрудниками в области явлений, связанных с поверхностной энергией твердых тел. Выдвигается ряд новых теоретич. и эксперим. задач. Ш. К.

53759. Вычисление поверхностной энергии на основе теории свободных электронов. Сугияма (自由電子論による表面エネルギーの計算についての注意. 杉山旭), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 66, 40—47 (япон.)

На основе теории свободных электронов вычислена поверхностная энергия металла. Учтены искажения фермиевской поверхности, обусловленные как самой конечностью металла, так и различием между геометрич. и физ. поверхностями. Результаты сравниваются с литературными данными. Ш. К.

53760. Возможное влияние единичных дефектов решетки на макроскопические свойства. Ротстейн (Possible macroscopic effects of single lattice defects. Rothstein Jerome), Phys. Rev., 1954, **95**, № 2, 370—371 (англ.)

Большинство свойств кристаллов изменяется пропорционально конц-ии дефектов решетки. В кристаллах, имеющих слоистую решетку, единичная спиральная дислокация, ось которой перпендикулярна слоям решетки, повидимому, может вызвать заметное изменение свойств, зависящих от расположения электронов. Спиральная дислокация в кристаллах типа углерода, CdJ_2, $CdCl_2$, BiJ_3, MoS_2 и других связывает разобщенные слои, вызывая изотропию таких свойств, как проводимость, фотопроводимость, магнитная восприимчивость и др. Как пример рассмотрен монокристалл графита. А. А.

53761. Отжиг точечных дефектов в металлах и сплавах. Ломер, Котрелл (Annealing of point defects in metals and alloys. Lomer W. M., Cottrell A. H.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 711—719 (англ.)

Произведен анализ опубликованных эксперим. данных по кинетике отжига металлов и сплавов после облучения, закалки и холодной обработки. Восстановление электросопротивления в процессе отжига связано с миграцией и аннигиляцией «точечных» дефектов— междуузельных атомов и атомных вакансий. Вычислено, что среднее число n прыжков, совершаемых дефектом прежде, чем он успеет аннигилировать путем рекомбинации или застрять на другом дефекте, в облученных металлах равно $\sim 10^3 — 10^4$, что намного меньше эксперим. значений ($10^6 — 10^7$). Расхождение приписано движению более сложных дефектов, чем междуузельные атомы. Такими дефектами могут быть цепочки из m атомов, занимающих вдоль оси [110] (оси наибольшей упаковки) ($m — 1$) узлов. Вычисления показывают, что в Cu $m \sim 6$. В ряде металлов, напр. в Cu, процесс отжига дефектов состоит из 2 стадий, имеющих место при различных т-рах. Предложено объяснение этого явления. На 1-й стадии дефекты частично аннигилируют, а частично застревают вблизи атомов примесей. На 2-й стадии освобождаются застрявшие дефекты. Энергия активации отжига на 2-й стадии больше, чем на 1-й на величину энергии связи дефекта с атомом примеси. Эксперим. данные подтверждают этот вывод. Ш. К.

53762. Изучение диффузии в кристаллах кальцита на основе изотопного обмена с двуокисью углерода. Хол, Стейн (Diffusion in calcite crystals on the basis of isotopic exchange with carbon dioxide. Haul R. A. W., Stein L. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1280—1290 (англ.)

Дана методика и результаты исследования обмена между CO_2 и кристаллами $CaCO_3$ (исландский шпат) в интервале 600—850°. CO_2 метилась C^{13}, и измерения проводились по изменению изотопной конц-ии в газовой фазе. Предполагается, что кинетика обменной р-ции определяется диффузией C к поверхности кристалла. Это приводит к ур-нию $(p_2 — p)/(p_2 — p_1) = \text{const} \times \times (Dt)^{1/2}$, где p — % C^{13} в газовой фазе в момент t, p_2 — % C^{13} в газовой фазе в начальный момент, p_1 — % C^{13} в кальците в начальный момент. Коэфф. диффузии D определяют по наклону прямой, выражающей зависимость $(p_2 — p)$ от $t^{1/2}$. Эксперим. графики имеют излом и описываются двумя прямыми с существенно разными наклонами, откуда следует, что в начальной стадии процесс идет значительно быстрее (влияние поверхностных и граничных эффектов), чем на последующей стадии, определяющейся скоростью объемной диффузии. Для диффузии C в объеме получено: $D = 4{,}5 \cdot 10^{-4} \exp(-58000/RT)$ *см² сек*$^{-1}$. Г. Щ.

53763. Воспроизводимость измерений диффузии: время отжига и метод определения активности. Томидзука, Лазарус (Reproducibility of diff-

usion measurements: time of anneal and method of counting radiation. Tomizuka C. T., Lazarus D.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 11, 1443 (англ.)

Установлено, что измеренное значение коэфф. диффузии Au в Cu не зависит от времени диффузионного отжига. Методы счета β-частиц и γ-квантов дают одинаковые результаты.

Chem abstrs, 1955, 49, № 3, 1395. H. P. Knauss

53764. **Условия образования пористости во время диффузии. Баллуффи, Сигл** (Conditions for porosity formation during diffusion. Balluffi R. W., Seigle L. L.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 11, 1380—1382 (англ.)

Рассмотрены условия, определяющие область (плоскость), в которой во время протекания диффузии, в связи с эффектом Киркендалла, образуются поры. Описано положение плоскостей, в которых достигают максимума диффузионные потоки каждого из компонент. Результаты расчета не совпадают с выводами работы Зейта и Коттмана (Seith W., Kottmann A., Angew. Chem., 1952, **64**, 379). Выведенные ур-ния применимы в случаях, когда справедливы решения ур-ния диффузии вида $N_1 = N(x/\sqrt{t})$. Рассмотрено применение выведенных ур-ний к эксперим. исследованиям диффузии в системах Ag — Au, Cu — α-латунь и Cu — Ni. Л. М.

53765. **Самодиффузия и ионная проводимость в кристаллах. Кац** (Self-diffusion and ionic conduction in crystals. Katz Ernst), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1334—1335 (англ.)

Соотношение Эйнштейна $\sigma/D = Ne^2/kT$, связывающее ионную проводимость σ, коэфф. самодиффузии D и число ионов данного сорта N, в некоторых случаях не оправдывается на опыте. Одна из причин расхождения заключается в следующем. При выводе соотношения предполагается, что сила F, действующая на мигрирующую заряженную частицу, равна eV/l, где V — напряжение на обкладках, l — расстояние между ними. При этом не учитывается поляризуемость как кристалла, так и частицы. В действительности F больше в $(1 \pm \Delta)$ раз, где $\Delta = \varepsilon_1(\varepsilon_0 - 1)/(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)$, ε_0 и ε_1 — диэлектрич. проницаемости соответственно кристалла и частицы. Атомная структура кристалла и тот факт, что частица обходит точки с высокой поляризацией, приближенно учтены введением множителя $1/2$ в выражение для Δ. Вычисления показывают, что поправка Δ сравнима с 1 лишь в случае миграции междуузельных ионов, в случае же миграции дырок ею можно пренебречь. Это позволяет определить механизм самодиффузии в ионном кристалле. На основании известных эксперим. данных следует заключить, что в NaBr перемещаются дырки, а в AgCl — междуузельные ионы. Ш. К.

53766. **Превращение порядок-беспорядок и колебания решетки бинарных сплавов. Фукуда, Осака** (Order-disorder transition and lattice vibration of binary alloys. Fukuda Yoshiichi, Osaka Yukio), Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, **38**, № 3, 185—189 (англ.)

Исследовано влияние колебаний решетки на превращение порядок-беспорядок в бинарных сплавах типа β-латуни. Использование эйнштейновской модели колебаний решетки (модели независимых осцилляторов) позволяет изолировать ту часть зависящей от степени порядка свободной энергии кристалла, которая определяется колебаниями атомов. Эта часть F складывается из выражений вида $-3kTN_{\alpha A}\ln(kT/h\nu_{\alpha A})$, где $N_{\alpha A}$ — число атомов A на подрешетке α, $\nu_{\alpha A}$ — частота их колебаний. Аналогичные слагаемые дают атомы αB, βA и βB. Частоты $\nu_{\alpha A}$ и т. д. связываются с параметрами ближнего (x) и дальнего (s) порядка, а также с квазиупругими коэфф. ξ_{AA}, ξ_{BB} и ξ_{AB} в разложении энергий взаимодействия V_{AA}, V_{BB} и V_{AB} по степеням отклонения атома от положения равновесия. Крит. т-ра $T_{кр}$ превращения зависит от отношения $\xi_{AA}:\xi_{BB}:\xi_{AB}$. Учет колебаний решетки не влияет на выводы теории, если это отношение равно 1 : 1 : 1. На основе известных дебаевских т-р Cu и Zn можно найти, что $\xi_{AA}:\xi_{BB}:\xi_{AB} = 2:1:\eta$, где η — параметр, значение которого, как можно заключить на основе ряда эксперим. данных по сжимаемости β-латуни, близко к 1,8. Роль колебаний атомов в определении $T_{кр}$ и температурного хода s и x мала, если $\eta = 1{,}5$, но делается существенной при $\eta \sim 2$. Вместе с тем возрастает скачок теплоемкости в λ-точке, приближаясь к опытной величине. Ш. К.

53767. **Коэффициенты диффузии в меди, подвергнутой облучению быстрыми нейтронами. Ломер** (Diffusion coefficients in copper under fast neutron irradiation. Lomer W. M.), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1954, N T/R 1540, 10 p., ill. (англ.)

На основе дырочной модели диффузии исследовано влияние облучения быстрыми нейтронами на диффузию в Cu. Численные расчеты показывают, что диффузионные опыты не в состоянии дать необходимые сведения о природе дефектов, образующихся в процессе облучения. Исследование природы этих дефектов нужно производить путем измерения кинетики их образования и уничтожения. Ш. К.

53768. **Трение и механические свойства твердого криптона. Бауден, Роу** (The friction and the mechanical properties of solid krypton. Boedwn F. P., Rowe G. W.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1172, 1—9 (англ.)

53769. **Определение упругих констант кремния по диффузному рассеянию рентгеновских лучей. Прасад, Вустер** (The determination of the elastic constants of silicon by diffuse X-ray reflexions. Prasad S. C., Wooster W. A.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 6, 361 (англ.)

Однокристальный диск кремния диам. 18 и толщиной 1 *мм*, вырезанный параллельно плоскости (100), исследовался с помощью спектрометра с Г.—М.-счетчиком описанным ранее методом (Ramachandran G. N., Wooster W. A., Acta crystallogr., 1951, 4, 335, 431). Определялась интенсивность рассеяния, соответствующая малым элементам объема обратного пространства вдоль линий, проходящих через узел (400). Были выбраны линии [100], [010] и [110]. Интенсивность диффузных отражений первого порядка вдоль указанных прямых пропорциональна соответственно $1/c_{11}$, $1/c_{44}$ и $1/(c_{11} - c_{12}) + 1/(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})$. После введения поправок по данным измерения интенсивности определены значения $c_{12}/c_{11} = 0{,}39_3$ и $c_{44}/c_{11} = 0{,}50$ с погрешностью в 5%. С помощью установленного ранее (Bridgman P. W., Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1948, 77, 189) значения коэфф. сжимаемости $\beta = 3/(c_{11} + 2c_{12}) = 1{,}001 \cdot 10^{-12}$ *см²/дн* получены величины: $c_{11} = 16{,}8$, $c_{12} = 6{,}6$ и $c_{44} = 8{,}4 \times 10^{11}$ *дн/см²*, которые весьма близки к измеренным ультразвуковым методом (McSkimin H. J. и др. Phys. Rev., 1951, 83, 1080; РЖХим, 1954, 28513). Б. П.

53770. **Тепло- и электропроводность палладия при низких температурах. Кемп, Клеменс, Сридхар, Уайт** (The thermal and electrical conductivity of palladium at low temperatures. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Sreedhar A. K., White G. K.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 811—814 (англ.)

В интервале 2—160°К измерена теплопроводность нескольких образцов чистого Pd, подвергнутых после

изготовления (волочением) отжигу при различных т-рах. Измерена также электропроводность одного из образцов. Ш. К.

53771. Применение металлографического метода к некоторым кристаллографическим проблемам. Использование дилатометрического метода анализа. Шодрон (Exemples d'application d'une méthode métallographique a quelques problèmes cristallographiques: Emploi de la méthode d'analyse dilatométrique. Chaudron Georges), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1954, **77**, № 4—6, 974—988 (франц.)

С помощью дилатометрич. анализа исследованы превращения арагонит→ кальцит и $\alpha U \rightarrow \beta U$. В первом случае определена скорость р-ции и вычислена энергия активации превращения для различных образцов арагонита: для природного образца 80 *ккал*, для синтетич., осажденного при 100 и 60°, — соответственно 60 и 45 *ккал*. Коэфф. расширения (α) по различным кристаллографич. направлениям (в 10^{-6} *см/град*) в интервале 25—350° (в скобках в интервале 25—650°): α [100] 23 (28), α [010] — 3,5 (—1,4), α [001] 17 (22). Э. Г.

53772. Термическое расширение угля. Джой (Thermal expansion of coal. Joy A. S.), Nature, 1955, **176**, № 4489, 924—925 (англ.)

Для 9 образцов английских углей с содержанием 79,4—93,8% C проведены дилатометрич. определения коэфф. термич. расширения α в интервале т-р от 0° до —47°, при измельчении углей до 10—18 меш. 8 образцов были взяты из одного и того же пласта, но с различной степенью метаморфизма. Для изученных углей α изменялся от $39,1 \cdot 10^{-6}$ для наименее метаморфизованного образца до $24,2 \cdot 10^{-6}$ для наиболее высокометаморфизованного. Изменение α зависит в большей степени от выхода летучих в-в, чем от содержания C. Относительное изменение α в ряду метаморфизма более резкое для более метаморфизованных углей. Данные сопоставлены с аналогичными данными других авторов. Л. Р.

53773. Измерения поглощения антрацена в смешанном кристалле нафталин-антрацен в линейнополяризованном УФ-свете в области ~ 3800 А. Майер, Виммель (Messungen der Anthracenabsorption bei 3800 Å mit linear polarisiertem UV an einem Naphthalin-Anthracen-Mischkristall. Maier W., Wimmel H.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 9, 876—880 (нем.)

С целью определения ориентации молекул антрацена (**I**) в кристаллич. решетке нафталина (**II**) исследована анизотропия поглощения смешанных кристаллов **II** — $3,6 \cdot 10^{-4}$ мол. % **I**. В спектре поглощения имеются две полосы, обусловленные **I**: 3845 и 3645 ± 5 А. У пластинок, выколотых из кристалла параллельно плоскости $a - b$, отношение коэфф. поглощения Σ_A^a / Σ_A^b для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно кристаллографич. оси b (ось симметрии второго порядка), имеет в области этих двух полос значения 5,3 и 4,5 ± 10% соответственно. Положение полос поглощения показывает, что **I** находится в исследованных кристаллах в молекулярно-дисперсном состоянии, а не в виде микрокристалликов. В предположении, что полоса поглощения 3800 А полностью поляризована вдоль короткой оси M молекулы, и что молекулы **I** располагаются в смешанных кристаллах так же, как и молекулы **II**, вычислено теоретич. значение Σ_A^a / Σ_A^b (7,36). Относя отклонение эксперим величин от теоретич. целиком за счет различия в ориентации молекул **I** и **II**, авторы вычислили угол φ между осью a и проекцией оси M молекулы **I** на плоскость $a - b$. Вычисленное значение $\varphi = 65°40' \pm 20'$ отличается от соответствующего значения, найденного для молекул **II** (69°45') (Robertson I. M., Proc. Roy. Soc., 1933, **A 142**, 674). П. Ф.

53774. К теории безизлучательной рекомбинации в неполярных полупроводниках. Теворд т (Zur Theorie der Strahlungslosen Rekombination in nichtpolaren Halbleitern. Tewordt Ludwig), Z. Phys., 1954, **137**, № 5, 604—616 (нем.)

Теория Хуанга и Риса (Huang K., Rhys A., Proc. Roy. Soc., 1950, **A204**, 406) для случая безизлучательных переходов электронов в F-центрах под действием оптич. ветви колебаний решетки в ионных кристаллах применяется к случаю взаимодействия электронов с акустич. колебаниями решетки. Дан расчет вероятности безизлучательного перехода примесного электрона в общем случае и для более простого случая кристалла с куб. решеткой при рассмотрении одних лишь продольных акустич. колебаний без учета закона дисперсии. Оценка численных результатов теории показывает чрезвычайную чувствительность последних к конкретному виду потенциала центра рекомбинации, величине сдвига решетки в области, прилегающей к примеси, к конкретной структуре термов электрона в примесной яме и т. д. Вместе с тем эта оценка указывает на возможность удовлетворительной качеств. и колич. интерпретации результатов эксперимента. Л. К.

53775. Применение метода обобщенных функций к излучательным и безызлучательным переходам локализованных электронов в кристалле. Кубо, Тоёдзава (Application of the method of generating function to radiative and non-radiative transitions of a trapped electron in a crystal. Kubo Ryogo, Toyozawa Yutaka), Progr. Theoret. Phys., 1955, **13**, № 2, 160—182 (англ.)

При помощи метода обобщенных функций (Kubo R., Phys. Rev., 1952, **86**, 929) определена форма полос поглощения и вероятность безызлучательных переходов локализованных электронов в изоляторах и полупроводниках и их температурная зависимость. Модель осцилляторной подсистемы задана в наиболее общем виде так, что основное и возбужденное состояние отличаются не только положением равновесия осцилляторов, характеризующих нормальные колебания, но и главными осями и частотами. Задача решается в адиабатич. приближении. Рассмотрены безызлучательные переходы в двух предельных случаях высокой и низкой т-ры. Вычислены вероятности термич. ионизации электрона (дырки) и поперечного сечения захвата примесями свободного электрона (дырки) в кристаллах Ge и Si. Метод матриц плотности распространен на случай высокой т-ры для рассмотрения переходов и в ангармонич. приближении. Рассмотрены случаи вырожденных электронных состояний. М. Д.

53776. Инфракрасные спектры отражения кристаллов фосфата и арсената. Мерфи, Уэйнер, Оберли (Infrared reflection spectra of phosphate and arsenate crystals. Murphy George M., Weiner George, Oberly John J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 8, 1322—1328 (англ.)

Исследованы спектры отражения кристаллов KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 и $NH_4H_2AsO_4$ в области 1—25 μ при 20° C и 72,6°K. Интерпретация данных, полученных при 20°C произведена при допущении, что ионы PO_4 и AsO_4 (XO_4) обладают тетраэдрич. симметрией T_d. При охлаждении кристаллов KH_2PO_4 и KH_2AsO_4 ниже точки Кюри в их спектрах наблюдаются значительные изменения, проявляющиеся в росте числа спектральных полос, повышении их интенсивности, а также в их сужении. Спектр частот XO_4 смещается в коротковолновую область, что приписано переходу от водородной связи к гидроксильной при переходе через точку Кюри и согласуется с высказанной ранее точкой зрения об образовании при этом иона H_2XO_4 (Slater J. C., J. Chem. Phys., 1941, **9**, 18). В. М.

53777. О фотохимических реакциях в монокристаллах CdS. Бёэр (Über photochemische Reaktionen in CdS-Einkristallen. Böer K. W.), Physica, 1954, **20**, № 11, 1103—1107 (нем.)

Исследована зависимость фотопроводимости $\sigma_ф$ монокристаллов CdS от т-ры и интенсивности облучения. При низкой т-ре (— 120°) $\sigma_ф$ через некоторое время после включения возбуждения достигает стационарного значения. При более высокой т-ре $\sigma_ф$ проходит через максимум и достигает стационарного значения при 342° через несколько секунд, а при 130° — через несколько дней. В последнем случае стационарная $\sigma_ф$ на 5 порядков меньше $\sigma_ф$ в максимуме. При выключении возбуждения при низкой т-ре ($<20°$) $\sigma_ф$ монотонно приближается к темновому значению. При высокой т-ре (240°) значение $\sigma_ф$ оказывается некоторое время ниже темнового. Быстро охлажденный облученный кристалл обладает темновой $\sigma_ф$ на несколько порядков меньшей, чем необлученный. Сделан вывод, что световое возбуждение приводит к изменению положения атомов в решетке, а именно: к увеличению числа центров рекомбинации. М. Д.

53778. Зависимость интенсивности сцинтилляций активированных неорганических кристаллов от энергии облучения. Мессен (Réponse des scintillateurs inorganiques activés à l'énergie des radiations incidentes. Meessen Auguste), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1955, Sér. 1, **69**, № 2, 102—116 (франц.)

На основе существующих представлений о природе центров свечения и окраски в сцинтилляционных кристаллах NaJ-Tl получено общее теоретич. ур-ние для зависимости уд. флуоресценции от плотности ионизации. Ур-ние согласуется с эксперим. данными также и в случае органич. кристаллов. А. Х.

53779. Химия люминофоров. Синтез фосфóров. Танака, Фукуда (實驗ファイル光る化學. リン光體の合成. 中山哲男, 福田[illegible]道), 科學の實驗, Кагакуно дзиккэн, Sci. Through Experim, 1954, 5, № 4, 85—86 (япон.)

Исследованы характеристики свечения фосфоров на основе CaS, SrS и BaS с активаторами Bi, Cu, Mn, Sb, Pb, Ag и плавнями MgO, K_2SO_4, Na_2CO_3, KCl, Na_2SO_4, CaF_2, (в чистом виде и в смеси). Фосфóры на основе CaS, SrS и BaS имеют соответственно фиолетовое, зеленое и красное свечение. Исследована зависимость цветовых оттенков свечения от природы и кол-ва активатора, основания и плавня. А. Х.

53780. Влияние неактивирующих примесей щелочноземельных металлов на спектр локальных электронных уровней щелочно-галоидных фосфоров. Кац М. Л., Витковский В. В., Гельман Н. Б., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 594—596

Проведено сравнительное исследование термовысвечивания (ТВ) в видимой области спектра чистых кристаллов NaCl, кристаллов NaCl с примесью $CaCl_2$ или $SrCl_2$ и фосфоров NaCl-Ag с теми же примесями. Рентгенизация производилась при 5—6°. Кривая ТВ чистого NaCl состоит из двух пиков при 60—70 и 165—175°. Первый пик обусловлен освобождением электронов из *M*-центров, второй — из *F*-центров, о чем свидетельствует спектральное распределение высвечивающего действия видимого света. На кривых ТВ для NaCl — $CaCl_2$ и NaCl — $SrCl_2$ имеется дополнительный пик при 127—128°. В обоих случаях интенсивность свечения возрастает, но в 1-м случае преобладает пик, обусловленный Ca, а во 2-м — *F*-центрами. Это приписано тому, что из-за большего радиуса иона Sr^{2+} его конц-ия в кристалле меньше, чем иона Ca^{2+} (при равных конц-иях в расплаве). Примесь $CaCl_2$ или $SrCl_2$ в NaCl-Ag создает те же пики, что и в NaCl. Сделан вывод, что ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} создают новые уровни локализации электронов. А. Х.

53781. Отражательная способность некоторых кристаллов в далекой инфракрасной области между 20 и 200 μ. Йосинага (Reflectivity of several crystals in the far infrared region between 20 and 200 microns. Yoshinaga Hiroshi), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 753—754 (англ.)

Коэффициенты отражения *R* Ge и Si почти постоянны во всей спектральной области . InSb: резкий пик *R* при 54,6 μ и плоский пик в более длинноволновой области; с ростом т-ры от 25 до 100° 1-й пик ослабляется, а 2-й усиливается. ZnS: резкий пик при 25,5 μ и постоянство *R* в остальной области. InSb и ZnS имеют одинаковые структуры; резкие пики приписаны колебаниям решетки, а плоский пик — свободным электронам. PbS, PbSe и TlCl имеют сходные кривые $R = f(\lambda)$; на каждой имеется по два плоских пика. Измерения при 23 и 130° показывают, что длинноволновые пики не зависят от свободных электронов. А. Х.

53782. Определение оптических постоянных n и $\varkappa$ путем измерения отражения. Нёйрот (Über die Bestimmung der optischen Konstanten n, $\varkappa$ aus Reflexionsmessungen. Neuroth N.), Z. Phys., 1956, **144**, № 1-3, 85—90 (нем.)

Описан метод определения показателей преломления n и поглощения $\varkappa$ в области аномальной дисперсии из результатов измерений коэфф. отражения. $\varkappa$ определяется ур-нием $I/I_0 = \exp(-4\pi n \varkappa d/\lambda)$. А. Х.

53783. О поглощении света примесями в кристаллах. Гречушников Е. Н., Грум-Гржимайло С. В., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 179—194

Исследована температурная зависимость (в интервале 85—850°К) спектра поглощения изоморфной примеси —Cr_2O_3 (0,1%) в кристалле синтетич. рубина (α-Al_2O_3—-Cr_2O_3). В спектре поглощения обыкновенной и необыкновенной волн четко разделяются две широкие полосы поглощения: в видимой области и на границе между видимой и УФ-областями. Результаты для обеих полос одинаковы. Измерения производились в поляризованном свете. Подробно описана методика и оценены возможные ошибки. Установлено: 1) кривые поглощения имеют форму кривой ошибок Гаусса; 2) в интервале 85—600° К (дебаевская т-ра рубина $\approx$ 800°К) полуширина полос поглощения постоянна, при $T > 600°$ К она растет пропорционально $\sqrt{T}$; 3) площадь, ограниченная кривой поглощения, а также произведение полуширины полосы поглощения на коэфф. поглощения в ее максимуме k_m постоянны во всем интервале т-р; 4) k_m постоянен в интервале 85—600° К и пропорционален $1/\sqrt{T}$ выше 600°К; 5) при т-рах$>$600°К максимумы полос поглощения смещаются в сторону длинных волн пропорционально $\sqrt{T}$. Результаты согласуются с теорией примесного поглощения в диэлектриках (Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, **22**, 641; РЖХим, 1955, 15995). А. Х.

53784. О люминесценции и поглощении света алмазом. Гомон Г. О., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 713—715

Исследованы спектры люминесценции и поглощения $\sim$500 алмазов и обнаружены образцы, свойства которых не укладываются в существующую классификацию (Robertson R., Fox J., Martin A., Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1934, **A232**, 463) и не могут быть объяснены теорией Рамана (Raman C. V., Proc. Indian. Acad. Sci., 1944, **19A**, № 5). Некоторые образцы не люминесцируют при УФ-возбуждении, хотя граница сплошного поглощения (ГСП) их лежит при $\sim$3000А.

Образцы с желтым свечением имеют ГСП при ~3000 А. Отсутствует связь между границей прозрачности в УФ-области и цветом и интенсивностью свечения. Обнаружен алмаз, в спектре поглощения которого имеются линии 415, ~393 и ~380 $m\mu$, ГСП лежит при ~2250 А, экстраотражения в рентгеновских лучах отсутствуют; в области ~8 μ алмаз прозрачен. По этим свойствам алмаз следует отнести к типу II, однако он дает глубокое свечение при УФ-возбуждении так же, как алмазы типа I. Предложена следующая схема: на основании имеющихся теоретич. и эксперим. данных граница характеристич. поглощения лежит при ~2250 А, т. е. совпадает с ГСП алмазов типа II; расширение поглощения до ~3000 А у большинства алмазов обусловлено дефектами решетки; свечение обусловлено поглощением в полосе, сопровождающей линию 415 $m\mu$, т. е. поглощение и испускание происходит в 415-центрах (РЖХим, 1954, 37384) А. Х.

53785. Пропускание титаната бария в инфракрасной области спектра. Хилсум (Infrared transmission of barium titanate. Hilsum C.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 9, 771—772 (англ.)

Приведена кривая пропускания T желтоватой монокристальной пластинки $BaTiO_3$ (I) толщиной 0,1 *мм* в области ~1—12 μ. До 7 μ $T \approx 71\%$ и далее падает в сторону длинных волн. Указано значение I для ИК-оптики. А. Х.

53786. Измерения термолюминесценции электролюминесцирующих пленок ZnS-Mn. Фрёйнд (Thermoluminescence measurements of electroluminescent ZnS : Mn films. Freund R. E.), Phys. Rev., 1955, 100, № 2, 760—761 (англ.)

Снята кривая термовысвечивания при экспоненциальной скорости нагревания от —196 до +25° пленок ZnS-Mn, химически осажденного из газовой фазы (Studer Cusano, Young, J. Opt. Soc. America, 1951, 41, 559). На кривой имеется широкая полоса, разрешенная на 3 пика, которым соответствуют энергия активации 0,37, 0,41, 0,43 *эв*. Некоторые из пленок светятся не только в переменном, но и в постоянном поле ~$3 \cdot 10^5$ *в/см*. Свечение очень слабое, длится несколько часов и плохо воспроизводимо. Указано, что оно не является собственно электролюминесценцией, а обусловлено дефектами, создающими случайные локальные пробои и, следовательно, пульсирующие постоянные токи. А. Х.

53787. Движение электронов проводимости при люминесценции кристаллов. Кюри (Mouvement des électrons de conductibilité en luminescence cristalline. Curie Daniel), J. phys. et radium, 1955, 16, № 1, 77—78 (франц.)

Рассмотрены различия в поведении электронов проводимости, возбужденных термич. и оптич. путем. Показано, что ИК-высвечивание может подавлять фотопроводимость и усиливать свечение. А. Х.

53788. Определение глубины уровней локализации электронов методом термовысвечивания. Кюри, Кюри (Sur la détermination des profondeurs des pièges a électrons par thermoluminescence. Curie G., mme, Curie D.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 3, 199—205 (франц.)

Путем математич. преобразований приближенной ф-лы Рэндалла и Уилкинса получено ур-ние, позволяющее для каждого фосфора и каждой скорости нагревания определить глубину уровней локализации и E из т-ры пика T на кривой термовысвечивания. Ур-ние представлено в виде таблицы, удобной для практич. использования. Для ZnS-Cu и $T = 500$ K получено $E = 1,17$ *эв*. А. Х.

53789. Спектры колебаний пьезоэлектрических кристаллов. V. Сульфаты лития и калия. Матьё, Кутюр, Пуле (Spectre de vibration des cristaux piézoélectriques. V. Sulfate de lithium et de potassium Mathieu Jean-Paul, Couture Lucienne, Poulet Henri), J. phys. et radium, 1955, 16, № 10, 781—785 (франц.)

Рассматриваются спектры комб. расс. и поглощения в ИК-области ориентированных монокристаллов. Обнаружено изменение интенсивности и частоты определенных диффузных линий в зависимости от ориентации кристалла. Часть IV см. РЖХим., 1953, 107. В. К.

53790. Пропускание германия в далекой инфракрасной области. Милс, Крофорд (Transmission of germanium in the far infrared. Mills Ian M., Crawford Bryce, Jr), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 6, 489 (англ.)

В области 2—55 μ измерено пропускание Ge-кристалла — пластинки толщиной 2 *мм*, полированной с обеих сторон. В интервале 2—12 μ пропускание ≈50%, что главным образом обусловлено потерями на отражение. Основная полоса поглощения лежит в пределах 15—40 μ с пиками при 340, 425 и 525 $см^{-1}$, что согласуется с литературными данными (Lord R. C., Phys. Rev., 1952, 85, 140). Для $\lambda > 40$ μ пропускание снова почти постоянно и равно ~20%. Л. Р.

53791. Оптическое обесцвечивание F-центров в рентгенизированных щелочногалоидных кристаллах. Герман, Уоллис (Optical bleaching of F centers in X-rayed alkali halide crystals. Herman Robert, Wallis Richard F.), Phys. Rev., 1955, 99, № 2, 435—442 (англ.)

Продолжены (РЖХим, 1955, 28374) исследования оптич. обесцвечивания F-центров в рентгенизованных кристаллах NaCl. При выводе теоретич. ур-ний кинетики обесцвечивания предполагается: свет из F-полосы переводит электроны из F-центров в зону проводимости, откуда они могут захватываться дырками и анионными вакансиями; поперечное сечение последних двух процессов одинаково, конц-ия c электронов проводимости мала и постоянна. Локальная c F-центров дается ур-нием $\partial n_F/\partial t = -bIn^2$, где I — локальная интенсивность света из F-полосы определяется по закону Ламберта — Беера, а $b = \sigma_F/N$ (σ_F — поперечное сечение оптич. диссоциации F-центра, а $N = n_v + n_F$, где n_v — локальная c вакансий). Даны приближенные и строгие решения этого ур-ния и выражения для n и I. Теоретич. кривые зависимости средней c F-центров в кристаллах различной толщины от времени обесцвечивания сравниваются с эксперим. для различных толщин кристаллов, интенсивностей падающего света и начальных c F-центров. Хорошее совпадение наблюдается для начальных $c \approx 10^{16} - 10^{17}$ $см^{-3}$. Для более высоких c наблюдаются значительные расхождения, особенно в конце обесцвечивания, обусловленные ростом M- и Rп-олос. Л. Ш.

53792. Зависимость яркости электролюминесценции от напряжения. II. Пленки химически осажденного фосфóра. Шверц, Фрёйнд (Voltage dependence of electroluminescent brightness. II. Chemically deposited phosphor films. Schwertz F. A., Freund R. E.), Phys. Rev., 1955, 98, № 4, 1134 (англ.)

Зависимость яркости электролюминесценции при частоте 60 *гц* для осажденной хим. способом пленки ZnS-Mn описывается ф-лой $L = aV \exp(-b/V^{1/2})$, где L — яркость, V — напряжение, a и b — постоянные. Эта ф-ла описывает зависимость яркости от напряжения для всех электролюминофоров группы ZnS, как осажденных хим. путем, так и взвешенных в диэлектрике. общение I см. РЖХим, 1956, 42453. Б. Г.

53793. О распределении центров окраски и других дефектов в естественных кристаллах каменной соли. Пшибрам (Über die Verteilung von Farbzentren

und anderen Störungen in natürlichen Steinsalzkristallen. Przibram K.), Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1954, **91**, № 1—15, 229—230 (нем.)

В порядке возрастающего размера дефекты решетки NaCl располагаются следующим образом: *F*-центры; агрегаты центров окраски; пустые узлы, в которых образуются колл. частицы; микро- и макроскопич. пустоты. Кроме *F*-центров, все эти дефекты образуются преимущественно по зонам роста. А. Х.

53794. Оптические свойства сульфидов кадмия и цинка в области 0,6—14 μ. Холл, Фергусон (Optical prope.ties of cadmium sulfide and zinc sulfide from 0.6 micron to 14 microns. Hall Joseph F., Jr, Ferguson W. F. C), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 9, 714—718 (англ.)

В области 0,6 — 14μ определены коэфф. поглощения *k* и показатель преломления *n* тонких (0,5 — 4 μ) пленок CdS (I) и ZnS (II), полученных сублимацией в вакууме ($\leqslant 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) на стекло или NaCl. Получение фосфоров I и II описано ранее (РЖХим. 1956, 12227). Т-ры испарителя 1300 — 1400° для II и 1025—1050° для I. В интервале 0,6 — 14 μ *n* монотонно убывает от 2,52 до 2,26 для I и от 2.34 до 2,15 для II и не зависит от скорости сублимации (400—2000 А/мин). *k* для I возрастает со скоростью сублимации в области 0,6 — 6 μ и не зависит от нее при $\lambda > 6\mu$, возрастая с λ. *k* для II равен $\sim 0{,}001$ в области 0,6 — 14 μ. Пленки I прочны и хорошо сцепляются с подложкой, пленки II хрупки и требуют промежуточного слоя для улучшения сцепления. Пленки II аморфны со следами кристаллич. структуры; пленки I имеют куб. структуру. А. Х.

53795. Анизотропия видимых полос поглощения в облученном α-кварце. Митчелл, Пейдж (The anisotropic absorption of the visible bands in irradiated α-quartz. Mitchell E. W. J., Paige E. G. S.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 383, 1353—1361 (англ.)

С помощью плоскополяризованного света исследована анизотропия A_1- и A_2-центров поглощения (РЖХим, 1954, 49438) в α-кварце, облученном нейтронами, рентгеновскими или γ-лучами. Отношение интегрального поглощения при электрич. векторе *E*, параллельном оси *c*, к поглощению при $E \perp c$ равно 1,5, тогда как на основании модели центров парамагнитного резонанса (РЖХим, 1956, 42456), возникающих при облучении, следует ожидать отношения 1,3. На основании работ (РЖХим, 1954, 49438) сделан вывод, что *A*-полосы поглощения обусловлены примесью Al, замещ. Si в SiO_2. Это подтверждается опытами, в которых установлено, что Al из расплава за 12 час. при 700° диффундирует в SiO_2 по междуузлиям на расстоянии ~ 1 *мм*, тогда как Al, обусловливающий *A*-полосы, вообще не диффундирует за 24 часа при 950°. Показано, что *A*-полосы и парамагнитный резонанс обусловлены тем же самым центром. Сделан вывод, что этим центром является Al, замещающий Si. До облучения Al присутствует в виде Al^-, т. е. образует нормальные связи с окружающими атомами O. После облучения электрон из Al^- освобождается и локализуется на других примесях или дефектах, а дырка большую часть времени находится вблизи атома O, соседнего к Al. А. Х.

53796. Ионизация и растворимость примесей в полупроводниках. Рейсс, Фуллер (Ionization and solubility in semiconductors. Reiss Howard, Fuller C. S.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 2, 559—560 (англ.)

Экспериментально подтверждено теоретич. ур-ние для зависимости конц-ии доноров от конц-ии акцепторов в полупроводнике, находящемся в равновесии с р-ром постоянной активности: $N_D = N_A (N_D^0)^2/2K + [N_A^2 (N_D^0)^4/4K^2 + (N_D^0)^2]^{1/2}$ (1), где $N_D^0 = N_D$, если $N_A = 0$, а *K* дается ур-нием: $N_D^0 = K/(K + n_i^2)^{1/2}$ (2) (n_i — собственная конц-ия электронов) и связано с т-рой ф-лой $\lg K = A + B/T$ (3). Для вывода ур-ний (1) — (3) использованы идеи Рейсса (РЖХим, 1956, 42492) относительно влияния конц-ии электронов и дырок на растворимость примесей. Опыты проводились на Si с примесью B. Si насыщался Li путем диффузии из сплава Sn-Li при 350, 440 и 500°. Из ур-ний (2) и (3) выведена теор. и проверена экспериментально температурная зависимость растворимости чистого Li в Si в интервале 200—1000°. До 450° кривые хорошо совпадают. Максимум на кривых связан с тем, что с ростом т-ры растет собственная конц-ия электронов, которая подавляет ионизацию доноров и тем самым ведет к уменьшению растворимости. В. К.

53797. О взаимодействии электронов в металлах. Хаббард (On the interaction of electrons in metals. Hubbard J.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 5, 441—443 (англ.)

Дана общая трактовка задачи взаимодействия электронов в металлах. При рассмотрении кулоновских взаимодействий на расстояниях, значительно больших параметра решетки, система электронов считается подобной континууму. В случае газа свободных электронов такая трактовка приводит к тем же результатам, что и теория колебаний плазмы (РЖХим, 1956, 35164), но, кроме того, в ней учитывается влияние электронов замкнутых оболочек, обменного взаимодействия электронов проводимости и эффектов «затухания», которые имеют место в реальных металлах. А. С.

53798. Об электрической природе *N*-германия. Ямасита (N 型Ge の電氣的性質について. 山下次郎), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 10, 369—370

53799. Исследования резисторов из карбида кремния. II. О скорости окисления карбида кремния. Накатогава (炭化珪素抵抗體に關する研究. 第2報. 炭化珪素の酸化速度について. 中戸川武), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954. **57**, № 5, 348—350 (япон.)

Определено увеличение веса двух образцов SiC при окислении O_2 или воздухом при 1000—1200° в течение 4 час. Толщина окисной пленки закономерно изменяется со временем окисления и т-рой. Рассмотрена скорость окисления и энергия активации окисления. Часть 1 см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1951, **54**, 441.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4386. Inouye Katsuya

53800. Исследование поверхности сплавов, эмиттирующей вторичные электроны, методом диффракции электронов. II. Поверхностное окисление и условия обработки эмиттирующей поверхности сплава Cu-Mg. Оно (合金二次電子面の電子回折的研究. 第2報. Cu-Mg 合速二次電子面の處理条件と表面酸化. 小野員正), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 5, 198—200 (япон.; рез. англ.)

Исследована вторичная электронная эмиссия и структура поверхности сплавов Cu-Mg (1—2%), полученных в различных условиях окисления. Показано, что высокий выход с таких поверхностей обусловлен образованием пленки MgO при т-рах $\sim$ 400—700° и давл. O_2 10^{-4}—$5 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. Часть I см. РЖМет, 1956, 5896. А. Х.

53801. К теории полярона. Хёлер (Zur Theorie des Polarons. Höhler G.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 9, 801—802 (нем.)

Исследовано поведение мультипликативного приближения для волновой функции полярона С. И. Пекара (РЖХим, 1954, 14218) в случае сильной связи. Для устранения расходимостей в модели континуума спектр колебаний кристалла обрезается со стороны коротких волн. Получено выражение для энергии основного состояния неподвижного полярона в виде разложения по убывающим степеням константы связи g^2. Результаты сопоставлены с результатами метода Блоха — Нордзика, в котором пренебрегается кинетич. энергией электрона. Для $g^2>8$ получено наинизшее из всех ранее известных выражений для энергии $E(g^2) = -0{,}11\ g^4 - 1{,}98 + 21{,}8/g^4$, причем волновая функция является собственной функцией оператора трансляции. Оценка эффективной массы полярона дает значение более близкое к полученному Лоу и Пайнсом (РЖХим, 1954, 42673), чем Пекаром. К. Т.

53802. Время жизни добавочных носителей заряда в InSb. Маккинтош, Аллен (Thelifetime of added carriers in InSb. M a c k i n t o s h I. M., A l l e n J. W.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 12, 985—990 (англ.)

Теория фотоактивных рекомбинаций электронов и дырок в полупроводниках (РЖХим, 1956, 50053) расширена на случай вырожденных полупроводников и применена к InSb. А. Х.

53803. Влияние давления на электрические свойства сурьмянистого индия. Лонг (Effect of pressure on the electrical properties of indium antimonide. L o n g D o n a l d), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 388—390 (англ.)

Измерено влияние давления (до 2000 *ат*) на электросопротивление ρ и коэфф. Холла R InSb в области собственной проводимости при 0, 23,4 и 54,3°. Как ρ, так и R экспоненциально растут с давлением. При этом ρ увеличивается несколько быстрее. Полученные результаты показывают, что с увеличением давления ширина запрещенной зоны увеличивается на $14{,}2 \cdot 10^{-6}$ *эв/ат*, а подвижность электронов уменьшается (при 2000 *ат* и комнатной т-ре — на 14%). Ш. К.

53804. Влияние адсорбированного воздуха на фотопроводящие слои PbS. Смоллетт, Пратт (The effect of adsorbed air on photoconductive layers of lead sulphide. S m o l l e t t M., P r a t t R. G.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B 68**, № 6, 390—391 (англ.)

Исследовано влияние адсорбции воздуха, N_2, Ar и O_2 при 20° на фотоэлектрич. свойства сублимированных слоев PbS толщиной 1μ и размером кристаллитов ~0,1μ. Измерены: темновой ток, увеличение тока при освещении, конц-ия носителей тока, холловская подвижность μ и постоянная времени спадания фототока. Все эти величины с ростом давления воздуха увеличиваются, кроме μ, которая остается постоянной. Основными носителями являются дырки. Описанные эффекты обусловлены действием O_2 воздуха. Ф. П.

53805. Определение средней длины свободного пробега электронов проводимости в калии. Носсек (Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium. N o s s e k R.), Z. Phys., 1955, **142**, № 3, 321—333 (нем.)

Средняя длина свободного пробега электрона l определялась из уд. проводимости пленок K, сублимированных в вакууме ($\approx 10^{-9}$ *мм* рт. ст.) на оплавленную поверхность стекла, охлаждаемого до 90°К В области толщин $D>130$ А наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом. Применение теории при допущении, что электроны не испытывают зеркального отражения от поверхностей раздела, позволило вычислить l при 273° K (360±20А). До образования моноатомного слоя сопротивление экспоненциально падает с увеличением D. Это приписано образованию в этой области D отдельных островков из атомов K, так что полное сопротивление определяется туннельным эффектом. Температурный коэфф. сопротивления слоев K положителен и равен $2{,}5 \cdot 10^{-3}$—$6 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$. Н. Г.

53806. Сравнение некоторых методов определения следов загрязнений в полупроводниках. Смейлс (A comparison of some methods for the determination of trace impurities in semiconductors. S m a l e s A. A.), J. Electronics, 1955, **1**, № 3, 327—332 (англ.)

Рассмотрены достоинства и недостатки следующих методов определения следов загрязнений: эмиссионная спектроскопия, масс-спектроскопия (вакуумный искровой метод, изотопное разбавление), полярография, вакуумная плавка, колориметрия, флуориметрия, активационный анализ и метод меченых атомов. А. Х.

53807. Электрические и фотоэлектрические свойства селенида и теллурида кадмия. Кирьяшкина З. И., Носова В. А., Миронова О. Ф., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т. Саратов, 1955, 625—626

CdSe (**I**) и CdTe (**II**) получали нагреванием стехиометрич. кол-в исходных компонентов в запаянных ампулах из Mo-стекла. Слои **I** и **II** получали сублимацией в вакууме на стекло. Если последнее не подогревается, то слои **I** обладают очень большим сопротивлением R ($>10^9$ *ом*) и не обнаруживают фотоэлектрич. чувствительности (ФЭЧ). При подогреве подложки до 150—200° R уменьшается и появляется ФЭЧ. Вольтамперные характеристики темнового и фототока линейны, фототок не пропорционален освещенности. Прокаливание на воздухе повышает ФЭЧ в несколько раз. Слои II, сублимированные на холодную подложку, имеют $R \sim 10^6 - 10^7$ *ом* и обладают слабой ФЭЧ, а сублимированные на горячую подложку имеют $R>10^9$ *ом* и не обладают ФЭЧ. А. Х.

53808. Теоретическое определение структуры электронных зон многоатомных кристаллов. Пинчерл (Theoretical determination of the electronic band structure of polyatomic crystals. P i n c h e r l e L.), Physica, 1954, **20**, № 11, 965—967 (англ.)

Метод ячеек, разработанный для нахождения волновых функций в моноатомных кристаллах, удобен и для многоатомных кристаллов. При этом возникают дополнительные трудности из-за незнания зарядов ионов и необходимости удовлетворить граничным условиям на стыках неэквивалентных ячеек. Предложен способ расчета, устраняющий вторую из этих трудностей. К. Т.

53809. Структура электронных зон кремния. Дженкинс (The electronic band structure of silicon. J e n k i n s D. P.), Physica, 1954, **20**, № 11, 967—970 (англ.)

Вариационная форма метода ячеек, предложенная ранее (см. пред. реф.), использована для расчета зон в Si. Атомный потенциал предполагается сферически-симметричным, типа Хартри. Использовалось 9 членов разложения, включая атомные функции g-типа. Расчеты проводились на электронной счетной машине. Найдены значения энергии $E(\mathbf{k})$ для направления $\mathbf{k}(100)$. При $\mathbf{k} = 0$ имеется 3-кратное вырождение уровней, лежащих по обе стороны запрещенной зоны в согласии с данными других авторов. Наблюдается перекрытие валентной и проводящей зоны, равное 2,5 *эв*, что приписано неточному выбору потенциала. К. Т.

53810. О взаимодействии спиновых волн с электронами проводимости. Сугихара, Мицума (スピン波と傳導電子の相互作用. 杉原便, 滿間猛), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 65, 98—103 (япон.; рез. англ.)

Исследовано взаимодействие спиновых волн с электронами проводимости через поле фононов. Соответствующее время релаксации, связанное с испусканием или поглощением одного (акустического) фонона, равно

$\sim 10^3$ сек. при 1°К. Так как время спин-решеточной релаксации во много раз меньше (при той же т-ре), то рассмотренное взаимодействие не играет сколько-нибудь значительной роли при низких т-рах. Ш. К.

53811. Диэлектрическая проницаемость некоторых полупроводников. Попов Ф. М., Кирьяшкина З. И., Биленко Д. И., Науч. ежегодник за 1954 г., Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 626—627

Приближенно измерена диэлектрич. проницаемость ε порошкообразных полупроводников, взвешенных в парафине: ZnS 9,7, CdS 7,6, ZnTe 18,6, HgS 30,6 HgSe 25,6, SnSb 147,0. Сделан вывод, что в этом ряду в-в с одинаковым типом кристаллич. решетки ε возрастает по мере перехода от ионно-гомеополярной связи к гомеополярно-металлической. А. Х.

53812. Электропроводность и эффект Зеебека в $Ni_{0,80}Fe_{2,20}O_4$. Морин, Гибалл (Electrical conductivity and Seebeck effect in $Ni_{0,80}Fe_{2,20}O_4$. Morin F. J., Geballe T. H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 467—468 (англ.)

Измерены температурные зависимости электропроводности σ и термо-э. д. с. монокристалла $Ni_{0,80}Fe_{2,20}O_4$(**I**). **I** может находиться в двух состояниях. В низкотемпературном состоянии (< 130°) зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ изображается прямой, наклон которой соответствует энергии активации E 0,08 *эв*. В некоторых случаях, однако, выше 130° К образец при нагревании (и охлаждении) несколько раз переходит в другое, высокотемпературное состояние, в котором зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ характеризуется E 0,12 *эв*. Термо-э. д. с. — монотонная функция т-ры. Это значит, что переход из одного состояния в другое не влияет на процесс образования носителей тока, а лишь на процесс их переноса. Энергия образования носителя тока равна 0,02 *эв*, а E переноса в низко- и высокотемпературном состоянии равна соответственно 0,06 и 0,10 *эв*. Ш. К.

53813. Поляризация в кристаллах окиси тория. Данфорт, Бодин (Polarization in thorium oxide crystals. Danforth W. E., Bodine J. H.), J. Franklin Inst., 1955, **260**, № 6. 467—483 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 35168.

53814. Исследование температурной зависимости электропроводности вольфрамата лития. Орнатская З. И., Науч. ежегодник за 1954 г., Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 630

Исследованы прессованные образцы мелкокристаллич. Li_2WO_4 (**I**). **I** является электронным полупроводником с проводимостью $\sigma = 7,41 \cdot 10^{-7}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ при 365°. Зависимость $\sigma = f(1/T)$ выражается прямой; энергия активации равна 1,43 *эв*. **I** обладает стабильной σ, не зависящей от времени предварительного прокаливания и прогрева в вакууме. А. Х.

53815. Электронная эмиссия из металлов под действием положительных ионов. Хагструм (Electron ejection from metals by positive ions. Hagstrum Homer D.), Appl. Scient. Res., 1955, **B5**, № 1—4, 16—17 (англ.)

Измерен полный выход γ_i и распределение по энергиям электронов, испущенных под действием ионов инертных газов из атомно-чистых и загрязненных поверхностей W. Для атомно-чистой поверхности γ_i не зависит от энергии иона и изменяется с энергией ионизации газа; для ионов с энергией 10 *эв* γ_i равны: He^+ 0,288; Ne^+ 0,212; Ar^+ 0,095; Kr^+ 0,050; Xe^+ 0.013. С увеличением степени покрытия поверхности от монослоя и до полислоев γ_i все сильнее зависит от энергии иона, возрастая с ее увеличением. По мнению автора, в присутствии загрязнений эмиссия обусловлена не только эффектом Оже, но и кинетич. энергией ионов. А. Х.

53816. Эффект Холла и плотность состояний в германии. Конуэлл (Hall effect and density of states in germanium. Conwell E. M.), Phys. Rev., 1955, 99, № 4, 1195—1198 (англ.)

Получено соотношение между коэфф. Холла R и конц-ней n носителей тока в Ge с учетом сложности его зонной структуры. Рассмотрены границы применимости равенства $n = 1/Re$ (e — заряд электрона). Оно не соблюдается для p-Ge. Исследовано влияние возбужденных состояний электрона в поле донора. Ими нельзя пренебрегать в случае Ge с примесью Sb. По данным измерения R вычислена плотность состояний Ge n- и p-типа. В последнем случае минимумы энергии как функции квази-импульса находятся, повидимому, на поверхности зоны Бриллюэна, а не внутри нее. Ш. К.

53817. Измерение сопротивления монокристаллов золота методом взаимной индуктивности в дополнение к электрическому методу. Ван-ден-Берг, Ван-дер-Марел (La mesure de la résistance de monocristaux d'or par la méthode d'induction mutuelle complétant la méthode électrique Van Den Berg G. J., Van Der Marel L. C.), Bull. Inst. internat. froid, 1955, annexe № 2, 161—167 (франц.; рез. англ.)

Методом взаимной индуктивности по схеме моста Хартшорна измерена температурная зависимость уд. сопротивления ρ монокристаллов Au при водородных и гелиевых т-рах. Приблизительно при 3°К наблюдается минимум ρ. Причиной минимума является, повидимому, не рассеяние на границах зерен (образцы монокристаллич.), а влияние малых примесей. Ш. К.

53818. Отравление оксидных катодов. Пеноте (Les empoisonnements des cathodes á oxydes. Penotet H.), Vide, 1955, **10**, № 55, 362—365 (франц.)

Рассмотрено отравление оксидных катодов газами и парами (CO_2, H_2O, O_2, Cl_2, серой и углеводородами) и меры борьбы с ним. А. Х.

53819. Электронная структура графита и нитрида бора. Арияма, Масе (Electronic structure of graphite and boron nitride. Ariyama Kanetaka, Mase Shoichi), Progr. Theoret. Phys., 1954, **12**, № 2, 244—246 (англ.)

Расчет энергетич. структуры графита уточнен путем учета перекрытия волновых функций соседних атомов и вычисления резонансных интегралов высоких порядков. Для двумерной решетки графита заполненная зона и зона проводимости соприкасаются в углу нижайшей зоны Бриллюэна, независимо от степени приближения. Если пренебречь резонансными интегралами, сохранив лишь интегралы между ближайшими соседями, ширина валентной зоны оказывается равной ширине зоны проводимости. Рассчитана энергетич. зона σ-электронов в графите в приближении сильной связи. Наблюдается вырождение у дна зоны. Рассчитана полоса σ-электронов для двумерной решетки нитрида бора. Существенная разница между графитом и нитридом бора заключается в наличии у последнего энергетич. зазора в точке $k = (2/3\sqrt{3}a, 0)$. М. Д.

53820. Непосредственное сравнение эффектов Холла и Корбино. Поппельбаум (Comparaison directe de l'effet Hall et de l'effet Corbino. Poppelbaum W. J.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 4, 355—394 (франц.; рез. англ.)

Цилиндрический образец помещали в радиальное магнитное поле. Переменное напряжение, приложенное к концам цилиндра, создавало поперечный электрич. ток, который, в свою очередь, индуцировал разность потенциалов в коаксиальной катушке. Далее на одном и том же образце измеряли эффект Корбино и Холла. Приведены результаты для Bi.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 77. G. M. Murphy.

53821. Электронные состояния в одномерной кристаллической решетке с дефектом. Сагава (Electronic states in one-dimensional crystal lattice having a defect. Sagawa Takasi), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts. Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, **38**, № 4, 238—246 (англ.)

Исследованы волновые функции и энергетич. спектр электрона в одномерном поле, состоящем из периодически следующих друг за другом прямоугольных потенциальных ям, одна из которых имеет глубину, меньшую по сравнению с остальными (решетка с дефектом). Установлено, что положения разрешенных полос совпадают с таковыми для идеальной решетки. Получены нормированные волновые функции состояний, относящихся к непрерывному спектру. Ш. К.

53822. Электронная структура основных твердых растворов в металлах. Фридель (Electronic structure of primary solid solutions in metals. Friedel J.), Advances Phys., 1954, **3**, № 12, 446—507 (англ.)

53823. Теория магнитной восприимчивости графита. Хов (Theory of the magnetic susceptibility of graphite. Hove John E.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 645—649 (англ.)

Вычислена диамагнитная восприимчивость χ графита с учетом трехмерности его зоны проводимости (в предыдущих исследованиях она считалась двумерной). Для упрощения задачи принято, что в графите зона проводимости невырождена. При определенном выборе констант теория дает правильный ход температурной зависимости χ. По абс. величине, однако, вычисленные значения χ приблизительно в 40 раз меньше эксперим. На основе полученных результатов показана (в согласии с опытом) слабая зависимость χ р-ра Br в графите от конц-ии Br. Ш. К.

53824. Измерения парамагнитной восприимчивости сплавов Pd-Ag. Крунквист (Paramagnetic susceptibility measurements on PdAg alloys. Kronqvist Ebbe), Arkiv fys., 1956, **10**, № 1, 49—57 (англ.)

Измерена парамагнитная восприимчивость χ Pd и трех сплавов Pd-Ag с высоким содержанием Pd (88,0, 79,3 и 70,9 ат. %) в интервале от комнатной т-ры до 1000° К. χ убывает с повышением т-ры, а также с ростом конц-ии Ag. Полученные результаты удовлетворительно согласуются со стонеровской теорией магнетизма коллективных электронов. Холодная обработка (прокатка) практически не влияет на восприимчивость Pd и исследованных сплавов. Ш. К.

53825. Происхождение одноосной анизотропии в железо-кобальтовых ферритах. Иида, Сэкидзава, Аияма (Origin of the uniaxial anisotropy in iron-cobalt ferrites. Iida Shûichi, Sekizawa Hisashi, Aiyama Yoshimichi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 10, 907 (англ.)

Для объяснения природы одноосной анизотропии в железо-кобальтовых ферритах, возникающей в последних при охлаждении их в магнитном поле от т-ры >300°, образцы с различным содержанием Fe и Co охлаждались в магнитном поле от высокой т-ры в атмосфере O_2 при различных давлениях — от высокого вакуума до 765 *мм* рт. ст. Константа анизотропии образцов сильно увеличивается с увеличением их окисления. Произведены также термич., электрич. и рентгенографич. исследования. Авторы считают, что одноосная анизотропия обусловлена ориентационным упорядочением (ближний порядок) ионов Co^{2+} и вакантных катионных узлов, которое возникает ниже т-ры Кюри и «замораживается» вследствие быстрого уменьшения скорости диффузии ниже 300°. Ш. К.

53826. Магнитные и тепловые свойства хромметиламиновых квасцов при температурах ниже 1°К. Хадсон, МакЛейн (Magnetic and thermal properties of chromic methylamine alum below 1°K. Hudson R. P., McLane C. K.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 4, 932—940 (англ.)

Методом переменного тока измерены баллистич. восприимчивость χ, остаточный магнитный момент Σ, фазовая и внефазовая компоненты восприимчивости χ' и χ'' $Cr(CH_3NH_3)\cdot(SO_4)_2\cdot 12H_2O$. Измерения χ при наложении дополнительного постоянного магнитного поля 0—500 *э* дают необычное поведение ниже точки Кюри, свидетельствующее о существовании анизотропии. Поведение соли выше 0,1° К объясняется теорией Хебба и Перселла (Hebb M. H., Purcell E. M., J. Chem. Phys., 1937, 5, 338) при соответствующем выборе величины расщепления δ между двумя спиновыми дуплетами в основном уровне иона Cr^{3+}. Найдено, что $\delta/k = 0{,}269 \pm \pm 0{,}003°$. Абс. т-ра точки Кюри равна $\approx 0{,}015$—$0{,}020$°К. И. К.

53827. К вопросу о дисперсии магнитной восприимчивости парамагнетиков в перпендикулярных полях. Романов И. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1953, **113**, № 9, 187—207

См. РЖФиз, 1955, 14303.

53828. Искусственные алмазы. Бэнди Ф. П., Холл Г. Т., Стронг Г. М., Вентроп Р. Г. (мл). Успехи физ. наук, 1955, 57, № 4, 691—699

Перевод. См. РЖХим, 1956, 28732

53829. Интерпретация картин травления на алюминии. Форти, Франк (The interpretation of etch patterns on aluminium. Forty A. J., Frank F. C.), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 8, 656—663 (англ.)

В результате опытов по травлению по способу Лакомба крупнозернистых поликристаллич. образцов Al высокой чистоты (99, 999% Al) установлено, что только часть дислокаций на субграницах (60—70%), содержащая определенное кол-во хим. примесей, вызывает образование ямок травления. Образцы имели дендритное строение и отжигались после предварительной деформации. Поверхность образцов предварительно полировалась травлением, электрополировалась в ванне с хлорной к-той, спиртом и эфиром и затем травилась погружением на 1—2 сек. в конц. смесь HNO_3 — — HCl — HF. Выяснено, что длительность травления влияет лишь на размеры ямок, но не на их плотность. При последовательных травлениях и полировках поверхности распределение ямок травления меняется. Отмечается неравномерное распределение ямок травления вдоль границ зерен, наличие полос сгущения и разложения их. Н. Г.

53830. Спиральные дислокации при росте из расплава. Серс (Screw dislocations in growth from the melt. Sears G. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1630—1632 (англ.)

Установлен спиральный рост кристаллов PbJ_2 при кристаллизации из расплава с малой степенью переохлаждения. Несколько *г* х. ч. кристаллов PbJ_2 нагревались в пробирке до плавления, затем расплав быстро выливался, в результате чего поток в пробирке почти мгновенно застывал и образовывалась тонкая полоса, состоящая из кристаллов PbJ_2. На кристаллах обнаружены спиральные узоры роста (×500—1000). Процесс застывания кинематографировался; установлено, что интервал времени между моментом первого появления кристаллов и полного застывания составляет 0,3 сек.; предполагается, что максимум переохлаждения не превосходит 2°. Рассматриваются возможные микропроцессы при росте кристаллов из расплава: непосредственная кристаллизация из жидкой фазы, привнос в-ва из пара и поверхностная диффузия.

Предполагается что спиральный рост PbJ_2 происходит при непосредственном переносе в-ва из жидкой фазы в твердую. Н. Г.

53831. **О доказательстве роли дислокаций при процессе распыления монокристаллов вольфрама, тантала и никеля. Дрекслер, Панков, Ванселов** (Über den Nachweis von Versetzungen beim Abbau von Wolfram-, Tantal- und Nickel-Einkristallen. Drechsler M., Pankow G., Vanselow R.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 5/6, 249—263 (нем.)

Исследован процесс постепенного распыления монокристаллич. острия эмиссионного микроскопа под комбинированным воздействием т-ры и электрич. поля; описаны разные методы, использующие как электронную, так и ионную (давление H_2 $3 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.) эмиссию. Вследствие высокой (7A) разрешающей способности метода обнаружена спиральная форма ступеней (высотой до 5A), наблюдающихся в центре распыления. Оси винтовых дислокаций выходят перпендикулярно равновесным граням (W (011), (001), (112); Ta (011), (001); Ni (001), (111), (011)). Наблюдавшийся на флуоресцирующем экране процесс фотографировался и кинематографировался. Отмечается, что число дислокаций (10^{10}— 10^{12} на *см*^{2}) по порядку величины совпадает с числом единиц примеси, приходящихся на *см*^{2} в W, чистотой 99,9%. Н. Г.

53832. **Микроструктура и условия возникновения кристаллических форм в высыхающих каплях жидкостей, содержащих высокомолекулярные соли. Кох** (Feinbau und Entstehungsweise von Kristallstrukturen in getrockneten Tropfen hochmolekularsalzhaltiger Flüssigkeiten. Koch Carl), Kolloid-Z., 1954, **138**, № 2, 81—86 (нем.)

См. РЖФиз, 1956, 19861.

53833. **Изучение линейчатой структуры в монокристаллах олова. I. II. Такаки, Кояма, Фудзихира** (錫單結晶における下部組織について. 第1,2報. 高木秀夫, 小山昌重, 藤平秀清), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 10, 584—587, 588—591, (япон.; рез. англ.)

I. Микроскопически исследована линейчатая структура («штриховка» и «волнистость») монокристаллов Sn чистотой 99,87%. Кристаллы выращивались из расплава с направлением [110] вдоль температурного градиента. Отмечается совпадение границ «штриховки» и «волнистости» на боковой поверхности образца. Линейчатая структура на $(1\bar{1}0)$ — неправильная, на плоскости (001) — правильная; на плоскости (110) наблюдался своеобразный черепаховый узор. Приводятся фотографии поверхностей (110) и (001), травленных HNO_3 и смесью $FeCl_3$ и HCl.

II. Микроскопически исследована структура монокристаллов Sn, направление [100] которых совпадало с направлением роста, а также находилось под углами 10, 20, 30° — вплоть до направления [110]. Отмечается «частичная дендритная структура» на плоскости (001). Наблюдались два вида ячеистой структуры на верхней и боковых поверхностях образцов; предполагается, что такая структура является переходной от волнистой структуры к дендритной. Приводятся фотографии электролитически травленных поверхностей (001) и (110). Н. Г.

53834. **Анизотропия растворения (травления) и форма тела растворения в кристаллах. I. Гексагональные, ромбоэдрические и тетрагональные кристаллы. II. Кубические кристаллы. Ямамото** (結晶における溶解(腐蝕)の異方性と蝕體の形狀. I. 六方, 三方および正方結晶. 山本美喜雄), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 10, 591—595, 595—598 (япон.; рез. англ.)

I. Показано, что отношение скорости растворения (v) вдоль некоторого направления к радиусу-вектору (r) вдоль того же направления от центра к периферии тела растворения, получившегося из первоначально сферич. кристалла, выражается ф-лой: $v/r = v_c/r_c \times \cos^2\theta + (v_a/r_a \cos^2 n/2\,\varphi + v_b/r_b \sin^2 n/2\,\varphi) \sin^2\theta$, где индексы c, a и b указывают величины вдоль, соответственно, направлений осей C, A и B: [0001], $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ — в гексагональных кристаллах; [111], $[\bar{1}01]$ и $[\bar{2}11]$ — в ромбоэдрич.; [001] [100] и [110] — в тетрагональных кристаллах; θ и φ — соответственно полярный и азимутальный углы рассматриваемого направления в полярных координатах с полярной осью вдоль C и нулевой линией для азимутального угла вдоль оси A; n — порядок поворотной симметрии около оси C кристалла. Приведены рисунки для тел растворения в Zn, травленном HCl, в Bi, травленном 31,6% HNO_3, в тетрагональном Sn, травленном конц. HCl в течение 400 часов.

II. Для отношения v/r в куб. кристалле получено выражение $v/r = v_{[100]}/r_{[100]} + 4(v_{[110]}/r_{[110]} - v_{[100]}/r_{[100]})(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2) + 9(v_{[100]}/r_{[100]} - 4v_{[110]}/r_{[110]} + 3v_{[111]}/r_{[111]})\alpha^2\beta^2\gamma^2$, где $v_{[100]}$, $v_{[110]}$ и $v_{[111]}$ — скорости растворения и $r_{[100]}$, $r_{[110]}$ и $r_{[111]}$ — радиусы-векторы тела растворения соответственно вдоль направлений [100], [110] и [111], α, β и γ — направляющие косинусы рассматриваемого направления, отнесенного к тетрагональным осям. Приводятся цифровые данные для анизотропии растворения Cu при травлении HNO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$, CH_3COOH, винной к-той. Н. Г.

53835. **Ориентированное нарастание на спиралях роста. Брандштеттер** (Kristallabscheidung auf Wachstumsspiralen. Brandstätter M.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 24, 643 (нем.)

Изучено влияние спиральных холмиков роста на ориентированное нарастание на органич. в-вах при сублимации. Кристаллы подложки получались также путем сублимации. Установлено, что спирали подложки продолжают развиваться при осаждении в-в (борнеол, β-хлорнафталин, *n*-хлорбромбензол), образующих непрерывные смешанные кристаллы с в-вом подложки (камфара, β-бромнафталин, *n*-дибромбензол). Для кристаллов пластинчатого габитуса, являющихся изоморфными (флюорен на фенантрене, дифенил на флюорене, фенантрен на антрацене), установлено нарастание в параллельном положении вдоль края ступени, прекращение роста центра спирали и уплощение холмика, отсутствие связи между спиралями обоих в-в. При медленной кристаллизации осаждаемое в-во конденсируется в форме капель вдоль краев спирали. Н. Г.

53836. **Образование ямок травления на линиях скольжения в алюминии. Вьон, Маршен** (Formation of etch pits on slip lines in aluminium. Wyon G., Marchin J. M.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 381, 1119—1122 (англ.)

Разбирается вопрос о связи между локализацией ямок травления и точек выхода дислокаций на поверхности слегка деформированных кристаллов. Образцы очищ. Al (0,004% Fe и 0,005% Si) в виде листов толщиной 1 *мм* рекристаллизовались путем отжига при 620° в течение 8 дней, в результате образуются крупнозернистые образцы. Последующая электрополировка проводилась в охлаждаемой ванне (666 *см*^{3} $(CH_3CO)_2O$ и 333 *см*^{3} $HClO_4$); затем образцы слегка растягивались для получения картины полос скольжения и травились. Для установления роли дислокаций, расположенных на плоскостях скольжения внутри кристалла, в ряде случаев образцы перед травлением повторно электрополировались. Экспериментально установлено, что

наличия одних дислокаций недостаточно для объяснения локализации ямок травления на линиях скольжения в Al. Большую роль играют даже небольшие кол-ва примесей, которые при старении после деформации комбинируются с дислокациями и выявляются травлением. Н. Г.

53837. **О новом методе микрографическсго исследования урана путем создания окисных эпитаксических слоев. Робийар, Дюран, Лакомб** (Sur une nouvelle méthode d'examen micrographique de l'uranium par formation de couches d'oxyde épitaxiques. Robillard André, Durand Janine, Lacombe Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 508—510 (франц.)

Путем двухступенчатой электролитич. полировки поверхности образца U и последующего травления в той же ванне, происходящего преимущественно вдоль контуров зерен, двойников и т. д., получены четкие картины структуры металла. После выдерживания образца на воздухе на поверхности его образуется эпитаксич. слой окисла с характерной интерференционной окраской. Это позволяет определить относительную ориентировку кристаллов и двойников, выявить слабую дезориентировку в полигонизованных структурах, проследить миграцию границ зерен и т. д. Полировка проводилась в ванне, содержащей 50 *г* CrO_3, 600 *мл* CH_3COOH и 60 *мл* H_2O, при напряжении 30 *в* в течение 10—20 мин.; повторная полировка — в течение 3—5 мин. в той же ванне, охлажденной до 6—8°. Травление осуществлялось путем резкого снижения напряжения до 2—3 *в* и выдерживания образца в течение 8—10 мин. Н. Г.

53838 Д. **Теория экситонов в молекулярных кристаллах. Рашба Э. И.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т физики АН УССР, Киев, 1956.

53839 Д. **Механизм инфракрасной чувствительности фосфоров ZnS (Cu,Co). Голдстейн** (Mechanism of infrared sensitivity in the ZnS : Cu : Co phosphor. Goldstein Bernard. Doct. diss. Polytechn. Inst. Brooklyn, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 7, 1243—1244 (англ.)

53840. Д. **Об использовании кристаллографической ориентировки булек искусственного рубина для рационализации технологического процесса производства часовых камней. Гавришук С. И.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т кристаллогр. АН СССР, 1955

См. также: Рентгеногр., исслед. 53879, 54178, 54185, 54202, 54625, 54627, 54843. Фаз. превращение, полиморфизм 53886, 53895, 53898. Термодинамика кристаллов 53869. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 53672, 53706. Рост кристаллов 54244, 54247, 54647, 54648, 55015, 55024, 55199, 56517, 56697, 56966, 56968; 16177 Бх. Природа хим. связи в кристаллах 53716. Приборы и оборудование 54878, 54882, 54899—54904, 54907—54911, 54913, 54914, 54941. Др. вопр. 53885, 54126, 54194, 54666, 55182, 56422, 56832

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА ГАЗЫ

53841. **Динамика разреженных газов. Крук** (Dynamics of rarefied gases. Krook Max), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1896—1897 (англ.)

Указывается на возможность применения кинетич. ур-ния (РЖХим, 1956, 305) к решению различных граничных задач однородного стационарного течения. Исходное кинетическое ур-ние может быть использовано для получения ур-ний макроскопич. газовой динамики методом Энскога — Чапмена; при этом можно найти явное выражение коэфф. вязкости и теплопроводности. Полученные ур-ния могут быть применены к решению различных проблем с большими градиентами. В настоящее время проводятся расчеты таких задач, как теплопередача между параллельными пластинами, структура фронта ударной волны, взаимодействие метеора с атмосферой и т. д. А. О.

53842. **Эффекты симметрии в газовой кинетике. I. Изотопы гелия. Хальперн, Бакингем** (Symmetry effects in gas kinetic. I. The helium isotopes. Halpern O., Buckingham R. A.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1626—1631 (англ.)

Рассматривается влияние симметрии волновых функций на газово-кинетические поперечные сечения изотопов He. Авторы приходят к выводу, что существенная разница в поведении вязкости He^3 и He^4 при низких т-рах объясняется главным образом различием статистик, которыми описываются эти изотопы. Однако колич. расчеты авторов плохо согласуются с опытом, в особенности для смесей He^3-He^4. Е. Б.

53843. **К теории температурного скачка в разреженном газе и ее экспериментальной проверке. Убиш** (On the theory of the temperature jump in a rarefied gas and its experimental verification. Ubisch H. von), Arkiv fys., 1956, **10**, № 2, 157—163 (англ.)

Обсуждается теория скачка т-ры у стенки, соприкасающейся с разреженным газом, имеющим т-ру, отличную от т-ры стенки. Изложены основные идеи классич. теории (Kennard E. H. Kinetic theory of gases. Chapt. VIII. McGraw-Hill, New York, 1938; Weber S., Kgl. Danske videnskab. selskab. Mat.-fys medd., 1939, **16**, № 9, 1—37; 1942, **19**, № 11, 1—39) и теории Веландера (РЖХим, 1956, 31866, 31867). Автор приходит к выводу, что двухатомные газы хорошо описываются теорией Вебера, тогда как одноатомные газы — теорией Веландера. Рассматриваются возможности более точной эксперим. проверки теории. Е. Б.

53844. **Молярная рефракция, молярный объем и показатель преломления эфиров жирных кислот и родственных соединений в жидком состоянии. Хаммонд, Лундберг** (Molar refraction, molar volume, and refractive index of fatty acid esters and related compounds in the liquid state. Hammond Earl G., Lundberg W. O.), J. Amer. Oil Chemists 'Soc., 1954, **31**, № 10, 427—432 (англ.)

Предложены ур-ния, позволяющие вычислять по длине углеродной цепи и степени ненасыщенности величины показателей преломления, молярной рефракции и молярного объема жидких жирных к-т и их производных. Особое внимание уделено группе соединений, члены которой содержат только двойные связи (*цис*) и в которых этиленовые структурные единицы полиэновых структур разделены метильными группами. Проверка ур-ний на метиловых эфирах жирных к-т дала хорошее совпадение с опытными данными. Выведено также приближенное ур-ние, связывающее молярные объемы и т-ру жирных к-т и их производных. Н. Л.

53845. **Диэлектрическое поглощение в разбавленных жидких полярных растворах: новый подход. Фэруэтер** (Dielectric absorption in dilute, liquid, polar solutions: a new approach. Fairweather A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B 68**, № 12, 1038—1042 (англ.)

Основываясь на аналогии между поведением микроскопич. диполей в переменном электрич. поле и поведением макроскопич. диполей, автор высказывает предположение о том что при больших скоростях движения диполей потери энергии могут быть связаны не с вязкостью среды η, а с ее плотностью ρ (по аналогии с макроскопич. турбулентностью). Тогда малые времена релаксации τ (в р-рителях с низкой η) должны быть связаны с ρ, а большие τ (в р-рителях с высо-

кой η) — с η. Учитывая оба эффекта, автор анализом размерности получает $\tau = A(a^5\rho / kT)^{1/2} \cdot f[\eta(a / kT\rho)^{1/2}]$, где a — радиус молекулы, A — константа. Если τ не зависит от ρ, то $\tau = B\eta a^3 / kT$ (B — константа), что при $B = 4\pi$ совпадает с ф-лой Дебая. Если τ не зависит от η, то $\tau = C(a^5\rho / kT)^{1/2}$ (C — константа). Следовательно, в области, где τ не зависит от η, частота, соответствующая максимуму диэлектрич. потерь, $f' \propto 1 / \tau \propto T / \eta$, а в области, где τ зависит от ρ, $f' \propto (T / \rho)^{1/2}$. Для проверки предложенной теории исследованы диэлектрич. потери (в микроволновой области) разбавленных р-ров бензофенона в CCl_4 ($\rho = 1,6$) при — 10, 20, 40, 44 и 50°, а также в бензоле ($\rho = 0,9$) и *н*-гексане ($\rho = 0,7$) при 20°. Вычисленные значения f' хорошо согласуются с опытом. О. П.

53846. Кнудсеново течение через цилиндрический капилляр. Де-Маркус, Хоппер (Knudsen flow through a circular capillary. DeMarcus W. C., Hopper E. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1344 (англ.) —

В дополнение к другой работе (Clausing P., Physica, 1929, **9**, 65) проведен расчет точности приближенного решения интегрального ур-ния, описывающего течение газа по цилиндрич. капилляру. А. Ш.

53847. Вода — замечательное вещество. Шиллер (Wasser — ein merkwürdiger Stoff. Schiller K.), Wiss. und Fortschr., 1956, **6**, № 3, 69—71 (нем.)

Популярная статья. А. А.

53848. Перенос тепла в жидких непроводниках под влиянием электрического поля. Шмидт, Лейденфрост (Der Wärmetransport in flüssigen elektrischen Nichtleitern unter dem Einfluß elektrischer Felder. Schmidt Ernst, Leidenfrost W.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 1, 35—38 (нем.)

Исследовано изменение теплопроводности бензола, толуола, четыреххлористого углерода и ряда технических масел в зависимости от приложенного электрич. поля. Возрастание теплопроводности (в 2—5 раз по сравнению с нормальным значением) под действием поля связано с дополнительно возникающими конвекционными потоками. Е. Б.

53849. Исследование зависимости вязкости жидкостей от давления до 5000 *кГ/см*². Золотых Е. В., Измерит. техника, 1955, № 3, 42—46.

На вискозиметре для высоких давлений с падающим шариком измерена зависимость коэфф. вязкости η от давления P для некоторых жидкостей. Результаты с точностью ~6—15% описываются ур-нием $\eta = \eta_0 \exp \beta P$; значения β для т-р 30° (первое число), 20° (второе число) и 14° (третье число) следующие: глицерин 0,000524; 0,000552;—; касторовое масло 0,00131; 0,00142; 0,00149; трансформаторное масло 0,00201; 0,00221; 0,00241; вазелиновое масло 0,00235; 0,00269;—; масло грозненское МС повышенной вязкости 0,00242; 0,00265; 0,00284; масло грозненское МС нормальной вязкости 0,00255; 0,00277; 0,00294; турбинное Л 0,00236; 0,00257; 0,00269; веретенное АУ 0,00214; 0,00232; 0,00248; силоксан 0,00133; 0,00141:—. Е. Б.

53850. Отношения Рэлея (уровни абсолютной мутности) для бензола и четыреххлористого углерода. II. Поправки. Стамм, Баттон (Rayleigh's ratio (absolute turbidity levels) for benzene and carbon tetrachloride. II. Corrections. Stamm Robert F., Button Peter A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2456—2457 (англ.)

Усовершенствованным фотографич. методом получены следующие исправленные (предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 3406) значения констант Рэлея $R_u 10^6$ *см*$^{-1}$ и $R_v 10^6$ *см*$^{-1}$ соответственно (индексы соответствуют естественному и вертикально поляризованному свету падающего пучка) при длинах волн $\lambda_1 = 4358$ и $\lambda_2 = 5461$ Å: для CCl_4 при λ_1 15,40±0,54, 29,90±1,05, при λ_2 5,79±0,22, 11,36±0,34; для C_6H_6 при λ_1 46,02±1,38, 67,50±1,97, при λ_2 16,89±0,44, 23,76±0,62. Кратко описана усовершенствованная измерительная схема. Результаты сопоставлены с данными др. авторов. С. Ф.

53851. λ-переход жидкого гелия. Мацубара (液體ヘリウムのλ轉移について. 松原武生), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 72, 78—85 (япон.)

Автор сопоставляет свою теорию перехода в жидком гелии (Progr. Theoret. Phys., Japan, 1951, 6, 714) с теорией Фейнмана (РЖХим, 1955, 36812). Различие в порядках перехода (2-й и 3-й соответственно) автор объясняет неучетом фононных возбуждений в теории Фейнмана. А. А.

53852. К определению объема жидкого гелия в сосуде, служащем для его переноса. Эдвардс (On determining the volume of liquid helium in a transfer vessel. Edwards M. H.), Amer. J. Phys., 1956, **24**, № 1, 43—44 (англ.)

Обычные способы измерения объема жидкого He в сосуде по высоте уровня жидкости мало пригодны для нецилиндрич. (напр., для сферич.) дьюаров из-за нелинейности шкалы. Определение объема по весу затруднено присутствием сравнительно более тяжелого жидкого воздуха. Указывается, что полностью посеребренный сферич. стеклянный 4,2-*л* дьюар, не содержащий жидкого воздуха, оказался вполне экономичным средством для переноски жидкого He II. При этом удается по весу сосуда (который меняется при заполнении He от 2,7 до 3,2 *кг*) измерять кол-во жидкости в дьюаре с точностью ~1/4*л*. Р. Ч.

53853. Некоторые свойства жидкого гелия при температурах ниже 1°К. Крамерс (Some properties of liquid helium below 1°K. II A. Kramers H. C.). Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **B58**, № 5, 366—376 (англ.)

Описана аппаратура и методика наблюдений свойств HeII при т-рах 1°К. Обсуждены достоинства различных парамагнитных солей в качестве средств для охлаждения жидкого He методом адиабатич. размагничивания соли. Р. Ч.

53854. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с водными растворами. Сообщение. 4. Взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов натрия с растворами кислот. Дуброво С. К. Сообщение 5. Взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов натрия с водой. Шмидт Ю. А. Сообщение 6. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с растворами щелочей. Сообщение 7. Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с растворами солей. Дуброво С. К., Шмидт Ю. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1954, № 5, 770—777; 778—783; 1955, № 3, 403—410; № 4, 603—610

4. Изучено взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов натрия, по составу соответствующих бисиликату с добавками 0,15—1 моля Al_2O_3 с р-рами соляной, азотной и серной к-т. С увеличением конц-ии водородных ионов при применении одной и той же к-ты возрастает разрушаемость тех алюмосиликатных стекол, скелет которых непрочен по отношению к р-рам кислот вследствие деполимеризации в нем кремнезема. Стеклообразные алюмосиликаты натрия разрушаются в 0,1 н. р-ре серной к-ты с бо́льшей скоростью, чем в соляной и азотной к-те той же конц-ии. Это явление объясняется меньшей степенью электролитич. диссоциации по сравнению с соответствующими хлоридами и нитратами образующихся в р-ре сульфатов натрия и алюминия.

5. С увеличением содержания окиси алюминия в алюмосиликатах натрия происходит увеличение степени

4*

полимеризации алюмокремнекислородного каркаса стекла, что приводит к значительному уменьшению переходящих в р-р кол-в Na_2O, а при небольших добавках окиси алюминия также в Al_2O_3 и SiO_2. Влияние окиси алюминия оказывается при этом гораздо сильнее, чем эквивалентных кол-в кремнезема. При увеличении содержания окиси алюминия выше определенного предела деполимеризация кремнекислородной части каркаса вызывает ослабление прочности остаточной пленки на поверхности стеклообразных алюмосиликатов натрия. Увеличение содержания кремнезема непрерывно уменьшает кол-ва переходящих в р-р компонентов. Большая часть ионов алюминия в остаточной пленке входит в состав ее алюмокремнекислородного каркаса и оказывает поэтому главное влияние на ее прочность. Небольшая часть ионов алюминия удерживается, повидимому, пленкой в адсорбированном состоянии. В. Ц.

6. Изучалось взаимодействие силикатов натрия (составов $Na_2O\cdot1{,}4\ SiO_2$ и $Na_2O\cdot6\ SiO_2$), стеклообразного кремнезема и алюмосиликатов натрия, представляющих собой бисиликат натрия с добавками 0,05—1 моля окиси алюминия, с р-рами щелочей. Показано, что с увеличением конц-ии щелочи скорость перехода в р-р ионов натрия из исследованных силикатов уменьшается. Скорость перехода в р-р SiO_2 увеличивается до тех пор, пока на поверхности стекла существует пленка кремнезема. После ее растворения скорость перехода с увеличением конц-ии щелочи уменьшается. С ростом содержания кремнезема в силикатных стеклах разрушаемость их в р-рах щелочей уменьшается.

Небольшие добавки окиси алюминия к стеклообразному бисиликату натрия являются более эффективными в отношении улучшения щелочеустойчивости, чем эквивалентные им добавки кремнезема. Однако с увеличением содержания окиси алюминия до 0,5 моля и более скорость разрушения алюмосиликатов несколько возрастает, что является повидимому следствием деполимеризации кремнекислородной части каркаса. Д. Ч.

7. Исследовано взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с р-рами NaCl, $CaCl_2$ и $AlCl_3$. Степень разрушения указанных стекол изучалась путем определения кол-ва перешедших в р-р компонентов колориметрич. методами. Установлено, что с увеличением конц-ии NaCl в р-ре переход из стекла Na_2O замедляется, а кремневой к-ты ускоряется. При воздействии р-ров $CaCl_2$ на стеклообразные силикаты и алюмосиликаты натрия в присутствии CO_2 воздуха возникают побочные процессы, сопровождающиеся выпадением осадков $CaCO_3$. При воздействии р-ров $CaCl_2$ и $AlCl_3$ резко замедляется разрушение кремнеземистого каркаса исследованных силикатных стекол. Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 50506. С. Д.

53855. Исследование структуры стеклообразного As_2O_3. Плит, Рёйбер, Странский (Strukturuntersuchung des Arsenikglases. Fourieranalyse. Plieth Karl, Reuber Ellen, Stranski Iwan N.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 4, 205—210 (нем.)

Гармоническим анализом радиального распределения электронной плотности исследована структура аморфного As_2O_3, результаты согласуются с опубликованными ранее (Böttícher H. и др., Z. anogran. und allgem. Chem., 1951, **266**, 302). Использовался приближенный метод (Warren B. E. и др., J. Amer. Ceram. Soc., 1936, **19**, 202). Исходные кривые интенсивности получены из рентгенограмм, снятых на излучении $K\alpha Cu$. Радиальное распределение вокруг атома As имеет 4 максимума в точках 1, 8; 3,2; 4,3; 5,2 А. Первый максимум (1,8 А) авторы отождествляют с 3/2 атома кислорода, прочие — с атомами As ближайшего окружения. Координационные числа As — As для этих максимумов: 4,6; 7,4; 9,3 соответственно. Кривая радиального распределения в аморфном As_2O_3 сопоставлена со сравнимыми кривыми для кристаллич. модификаций (арсенолита и клаудетита). Обнаруживается некоторое структурное сходство с клаудетитом. Р. З.

53856. Исследования в инфракрасной области спектра водосодержащих силикатов. Шольце, Дитцель (Infrarotuntersuchungen an wasserhaltigen Silikaten. Scholze H., Dietzel A.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 342—343 (нем.)

Изучалась полоса поглощения OH 2,95 μ в ИК-спектре стекла состава (в вес. %) 74 вес. % SiO_2, 10% CaO, 16% Na_2O. Стекло варилось в платиновом тигле в электрич. печи при т-ре 1400° в атмосфере с разной влажностью: 0, 10, 20, 100 об. % H_2O — с использованием в качестве одного из исходных продуктов в одном случае безводн. соды, в другом — кристаллич. соды — $Na_2CO_3\cdot10\ H_2O$. Найдено, что коэфф. поглощения в полосе 2,95 μ линейно зависит от кол-ва воды в стекле. Используя полученные ранее результаты (Geppert R., Diss. Karlsruhe, 1935) по определению содержания воды в расплаве стекла такого же состава, авторы находят значения коэфф. поглощения расплава стекла при 1400° при различном содержании воды в шихте и атмосфере печи. Эти результаты важны в связи с тем, что максимум поглощения OH (2,95μ) примерно совпадает с максимумом теплового излучения (2 μ) расплава стекла при этой т-ре. Обсуждается вопрос о состоянии воды в кристаллич. каолините и монтмориллоните. В. К.

53857 К. Динамическая теория газов. Джинс (Dynamical theory of gases. 4th ed. Jeans James, Hopwood. Dover, 1954, 3.95 doll.), Cumul. Book Index, 1955, **58**, № 6, 59 (англ.)

См. также: Термодинамика 53868. Межмол. взаимодействие 53581, 53584, 53694—53705, 53710—53713. Др. вопр. 53545, 53546

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

53858. Коэффициент разделения изотопов серы при химическом обмене в системе $SO_2 - HSO_3^-$. Агальцов А. М., Зельвенский Я. Д., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2244—2248

Определены значения константы равновесия (КР) изотопного обмена S^{32} и S^{34} при р-ции $(S^{34}O_2)(газ) + (HS^{32}O_3^-)р\text{-}р \rightleftarrows (S^{32}O_2)газ + (HS^{34}O_3^-)(р\text{-}р)$. КР определялась по изменению изотопного состава р-ра $NaHSO_3$ при медленном выделении из него SO_2. Изотопный состав S определялся масс-спектрометрически. Средние значения КР $1{,}0197 \pm 0{,}0017$ (25°) и $1{,}0190 \pm 0{,}0021$ (35°). Приведена схема опытной установки и описание методики. В. Л.

53859. Возгонка дитизоната полония при низких температурах. Кимура, Мабути (Low-temperature sublimation of polonium dithizonate. Kimura Kenjiro, Mabuchi Hisao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 7, 535 (англ.)

Найдено, что α-активность образца дитизоната Po^{210} (I), нанесенного на пластинку из нержавеющей стали, быстро уменьшается при нагревании выше 120°. Около 25% исчезнувшей активности обнаруживается на Pt-пластинке, помещенной на расстоянии 3 *см* над I. Предварительная обработка образца H_2O_2 уничтожает эффект возгонки. Сублимат хорошо растворим в CCl_4, но очень слабо в H_2O; распределение между CCl_4 и H_2O зависит от pH, что характерно для внутрикомплексных соединений. Обнаруженное явление может быть использовано для выделения без носителя и очистки Po^{210}. В. Ф.

53860. **Дозиметрия гамма-лучей с помощью органических сцинтилляторов. Карр, Хайн** (Gamma-ray dosimetry with organic scintillators. Carr R. T., Hine G. J.), Nucleonics, 1953, **11**, № 11, 53—55, 68 (англ.)

Приведены эксперим. и расчетные данные по применению органич. сцинтилляторов (С) для измерения дозы γ-лучей. Для γ-лучей с энергиями от 0,2 до 3,0 *Мэв* отношение кол-в энергий, поглощенных в тонком слое С и в воздухе, близко к единице. С увеличением толщины С точность измерения уменьшается из-за поглощения излучения. Для энергий γ-лучей $\geqslant 1{,}0$ *Мэв* С покрывается слоем в-ва, эквивалентного воздуху по поглощению, для предотвращения потери вторичных электронов. В. Л.

53861. **Определение окиси дейтерия методом ИК-спектрометрии. Гонт** (The determination of deuterium oxide by infra-red spectrometry. Gaunt J.) Analyst, 1954, **79**, № 942, 580—585 (англ.)

Описывается метод анализа тяжелой воды при конц-иях D_2O (в вес. %): 1)>99,5, 2) до 0,8, основанный на измерении относительного изменения интенсивности поглощения HOD при λ= 2,95 μ и 3,98μ соответственно. Толщина кюветы 0,25 *мм*, ее окна в первом случае были из кварцевого стекла, во втором из синтетич. сапфира. В качестве стандартного образца в первом случае было взято натриевое стекло (вместо D_2O), имеющее подходящее поглощение при λ = 2,95 μ, во втором случае — дистилл. вода. Ввиду несоблюдения закона Ламберта-Бера были сняты калибровочные кривые для конц-ий D_2O (в вес. %): 99,64—99,79 и 0,066—1,063. Точность определения: при конц-иях D_2O>99,5% составляет 1 ч. HOD на 30000 ч. D_2O; при конц-иях D_2O 0,8% равна ~1%; для двукратного обогащения ±10—15%. Продолжительность проведения анализа ~6—7 мин. при наличии калибровочной кривой и ~30 мин. при отсутствии последней. А. Г.

53862. **Счетная установка для анализа по поглощению излучения в очень широком диапазоне энергий. Бейкер, Кертис, Гнейги, Хейд, Стантон** (Very wide-range absorption counting system. Baker W. H., Curtis M. L., Gnagey L. B., Heyd J. W., Stanton J. S.), Nucleonics, 1955, **13**, № 2, 40—43 (англ.)

Разработана конструкция счетного устройства для идентификации неизвестных радиоактивных в-в в смеси, испускающих α-, β- (мягкое и жесткое) и γ-излучения. Устройство состоит из пропорционального счетчика без окна с приспособлением для установки различных фильтров в правильном положении относительно исследуемого образца, набора фильтров для поглощения излучения и усилителя. В качестве фильтров применяют пластины с толщинами от 10 *мг/см²* до 75 *мг/см²* и выше, что позволяет идентифицировать излучения от β-частиц с энергиями 10 *кэв* до α-частиц с энергиями до 5 *Мэв*. Описан метод приготовления тонких пленок для фильтров, основные характеристики усилителя, приведены схемы последнего, фотографии установки, манипулятора для приготовления пленок и готового фильтра. В. Л.

53863. **Сравнение четырех национальных радиевых стандартов. Часть I. Экспериментальная методика и результаты. Давенпорт, Манн, Мак-Крейвен, Смит. Часть 2. Статистические методы и обсуждение результатов. Коннор, Юден** (Comparison of four national radium standards. Part 1. Experimental procedures and results. Davenport T. I., Mann W. B., McCraven C. C., Smith C. C. Part 2. Statistical procedures and survey. Connor W. S., Youden W. J.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 5, 267—272, 273—275 (англ.)

I. Первичные Ra-стандарты США (2 шт.), Англии и Канады были сравнены между собой четырьмя методами: 1) ионизационным методом с помощью электроскопа, 2) калориметрически, 3) с применением Г.-М.-счетчика и 4) с помощью сцинтилляционного счетчика. Для источников, мало отличающихся по самопоглощению, все четыре метода дали совпадающие результаты.

II. Описаны методы статистич. анализа результатов сравнения четырех национальных Ra-стандартов. В. Л.

53864. **Химическое поведение иода, активированного реакциями (*d*, *p*), (*n*, 2*n*) и (γ, *n*). Шулер** (Chemical effects of (*d*, *p*), (*n*, 2*n*) and (γ *n*) activation of iodine. Schuler Robert H.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 2026—2029 (англ.)

Исследовано распределение радиоактивных атомов иода, образующихся по р-циям (*d*, *p*) (*n*, 2*n*) и (γ, *n*) в жидких CH_3J и C_2H_5J, между органич. и неорганич. молекулами. Облучение производилось дейтеронами (22 *Мэв*), нейтронами (до 26 *Мэв*) и тормозным γ-излучением (22 *Мэв*). Относительные активности органич. фракций при активации всеми указанными р-циями практически совпали с относительными активностями при активации р-цией (*n*, γ). Из этого факта автор делает вывод, что величина энергии отдачи активированных атомов не влияет на их конечную судьбу. Этот вывод подтверждает теоретич. представления, согласно которым после ядерной р-ции хим. связь разрывается, а «горячий» атом теряет избыток энергии путем упругих столкновений. В. Л.

53865. **Применение радиоактивного излучения в технической химии. Майр** (Anwendung von radioaktiver Strahlung in der technischen Chemie. Mayr H. H.), Atompraxis, 1956, **2**, № 2, 39—42 (нем.)

Обзор. Библ. 19 назв. М. П.

53866 К. **Применение радиоактивных изотопов для изучения диффузии и междуатомного взаимодействия в сплавах. Курдюмов Г. В.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атомной энергии). М., 1955, 16 стр., илл., беспл.

См. также: Радиоактивн. св-ва 53563—53566, 53568—53570, 53572, 53574, 53577, 53578. Введение в молекулу 54031, 54525—54527, 54537, 54600. Изотопные эффекты 53627, 53631, 53678, 53714, 53914, 53934, 53948, 54013. Изотопный обмен 53663, 54309—54311. Измерение активности 54877, 54930, 54932, 54934, 54935, 54937, 54938. Применения: в физ. процессах 53762, 54046, 54095, 54139; в биохимии 16064—16071Бх, 16138Бх, 16146Бх, 16185Бх, 16193Бх, 16207Бх, 16209 Бх, 16277Бх, 16278Бх, 16284Бх, 16285Бх, 16288Бх, 16316Бх, 16318—16320Бх, 16324Бх, 16325Бх, 16327—16331Бх, 16370Бх, 16403Бх, 16456Бх, 16457Бх, 16477Бх, 16498Бх, 16499Бх, 16509Бх, 16513Бх, 16535Бх, 16566Бх, 16567Бх, 16569Бх, 16575Бх, 16577Бх, 16578Бх, 16582Бх, 16586Бх, 16597Бх, 16626Бх, 16629Бх, 16631Бх, 16644Бх, 16654Бх, 16658Бх, 16663Бх, 16666Бх, 16670Бх, 16688Бх, 16690Бх, 16803Бх, 16813Бх, 16814Бх; в пром-сти 54998, 54999, 55088, 55213, 55229, 55464, 55521, 56038, 56725, 56821, 57062; в аналит. химии 54782, 54796. Изотопы в геохимии 54221—54226, 54229, 54265. Др. вопр. 53664, 53806, 53842, 54010, 54011, 54931

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

53867. **Статистико-механическое рассмотрение феноменологических соотношений и формулы возникновения энтропии в необратимых процессах. Уэмон-**

носукэ (非可逆過程におけるエントロピー生成と現象論的關係式についての統計力學的考察 右衛門學重雄), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 74, 69—77 (япон.)

Обобщен метод, предложенный автором ранее (РЖХим. 1956, 31868). Дано статистико-механическое толкование теоремы Онзагера; в рамках теории выведены феноменологич. соотношения. Л. Л.

53868. **Термодинамическая теория релаксационных явлений и ее связь с теорией последействия. Мейкснер** (Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Nachwirkungstheorie. Meixner J.), Kolloid-Z., 1953, **134**, № 1, 3—20 (нем.)

На основании термодинамики необратимых процессов строится линейная феноменологич. теория различных релаксационных явлений (механич., диэлектрич., магнитных и т. д.), называемая автором термодинамической. Рассматривается однородная изотропная система, равновесное состояние которой вполне характеризуется, напр., уд. энтропией s и объемом v. Если в такой системе идет процесс (напр., хим. р-ция), характеризуемый изменением внутреннего параметра ξ системы, то $d\xi / dt = \varepsilon(s, v, \xi) A(s, v, \xi)$ (1), где A («сродства» по Де-Донде) определяется соотношением $du = T\,ds - pdv - Ad\xi$. Здесь u — уд. внутренняя энергия системы. Рассматриваются только такие процессы, при которых проходимые системой состояния не очень сильно отличаются от равновесного состояния (s_0, v_0); тогда ε можно считать функцией только от s_0 и v_0, а A — разложить по степеням разностей $s - s_0$, $v - v_0$, $\xi - \xi_0$ и ограничиться в этом разложении линейными членами. Если такой процесс является приближением к равновесию при постоянных s и v, то это приближение происходит экспоненциально с временем релаксации $\tau_{sv} = -(1/\varepsilon)(\partial\xi/\partial A)_{s,\,v}$. В общем случае, когда изменяются все величины, вполне характеризующие неравновесные состояния системы, из ур-ния (1) при помощи соотношений типа $p = p(s, v, \xi)$ можно получить связь между напр. p, s и v и их первыми производными по времени. Все выводы, полученные для случая одного внутреннего параметра, распространяются затем на случай любого конечного или бесконечно большого числа их. Кроме термодинамич. теории возможна теория, основанная на использовании кинетич. ур-ния $\partial f / \partial t = Lf$, где f — функция распределения и L — некоторый оператор. Если отклонения от равновесия невелики, то оператор L можно считать линейным. Разложив f по собственным функциям f_i оператора L, получаем ур-ния для коэфф. разложения ξ_i $d\xi_i/dt = -\lambda_i \xi_i$, где λ_i — собственные значения оператора L. Эти ур-ния имеют тот же вид, что и ур-ния термодинамич. теории. Изменение последних тоже может быть учтено в теории, основанной на кинетич. ур-нии, причем получаются соотношения, внешне аналогичные соответствующим соотношениям термодинамич. теории. И. Ш.

53869. **Спектр частот колебаний кристаллической решетки. Монтролл** (Frequency spectrum of vibrations of a crystal lattice. Montroll Elliott W.), Amer. Math. Monthly, 1954, **61**, № 7, Part 2, 46—73 (англ.)

Математический анализ модели Борна — Кармана применительно к дву- и трехмерным решеткам. А. А.

53870. **Графический метод расчета теплоемкостей органических соединений. Маслов П. Г.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 3, 330—333

Предлагается графич. метод определения теплоемкостей паров органич. соединений, основанный на принципе аддитивности термодинамич. свойств по всем важнейшим структурным группам (метиленовым группам и др.). Метод заключается в построении графика зависимости теплоемкости от т-ры для двух соседних представителей класса неразветвленных органич. соединений и определении из этого графика долей теплоемкостей, обусловленных каждой из метиленовых групп. Это позволяет определять теплоемкости всех остальных членов гомологич. ряда. Нанесением на тот же график зависимости теплоемкости от т-ры одного из представителей другого класса органич. соединений нормального строения можно находить теплоемкости и для всех остальных членов этого класса. В. М.

53871. **Теплоемкости магния и цинка. Смит** (The specific heats of magnesium and zinc. Smith P. L.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 744—750 (англ.)

Определены теплоемкости c_p Mg и Zn при т-рах 1,3—20 и 4—20° K соответственно. Полученные значения c_p хорошо согласуются с литературными данными (РЖХим, 1955, 5271). Рассчитаны c_v и электронная теплоемкость, (температурные коэфф. электронных теплоемкостей Mg $3{,}15 \cdot 10^{-4}$ *кал моль*$^{-1}$ *град*$^{-2}$ и Zn $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ *кал моль*$^{-1}$ *град*$^{-2}$) и зависимость θ_D от т-ры. Форма кривой $\theta_D(T)$ для Mg аналогична известной для Be; θ_D возрастает от постоянного выше 30° K значения 326° K до 406° K при 0° K (экстраполировано). Кривая θ_DZn имеет минимум и максимум при 20 и 90° K соответственно; θ_D при 0° K равно 306°K, а при $T > 150$°K достигает постоянного значения 220°K. И. Л.

53872. **Энтропия, теплоемкость и теплоты превращения 1,3,5-триметилбензола. Тейлор, Килпатрик** (Entropy, heat capacity, and heats of transition of 1, 3, 5-trimethylbenzene. Taylor R. Dean, Kilpatrick John E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1232—1235 (англ.)

Определена теплоемкость c_p 1,3,5-триметилбензола в области т-р 17,15—304,5° K. Методика измерений и конструкция калориметра описаны ранее (РЖХим, 1956, 31901). Т-ры плавления трех модификаций соответствуют: I, 228,424, II 223,346 и III 221,462° K. Воспроизводимые значения C_{cp} имеет лишь модификация I, обладающая самой высокой т-рой плавления. Рассчитаны теплоты плавления всех трех модификаций, равные 2274,1 ± 3,0 для I, 1932 ± 10 для II и 1892 ± 8 *кал/моль* для III; теплоты плавления II и III рассчитаны, исходя из предположения о равенстве C_p для всех трех модификаций. Пользуясь опубликованной теплотой испарения (Osborne N. S., Ginnings D. C., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1947, **39**, 453) и уравнением Бертло, авторы получили для энтропии идеального газа при 25° и 1 *атм* 92,09 ± 0,15 энтр. ед. В. У.

53873. **Теплоемкость карбонила никеля и термодинамика его образования из никеля и окиси углерода. Спайс, Стейвли, Харроу** (The heat capacity of nickel carbonyl and the thermodynamics of its formation from nickel and carbon monoxide. Spice J. E., Staveley L. A. K., Harrow G. A.), J. Chem. Soc., 1955, Jan. 100—107 (англ.)

Исследован карбонил никеля $Ni(CO)_4$ (I) в интервале т-р 80—300°K. Метод описан ранее (Stavelly, Gupta, Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 50). Давление пара I 126,5 *мм* при 0°, т. пл. 253,86° ± 0,05°K (кол-во примесей 0,01 мол. %). Теплота плавления 3306 ± 2,5 *кал/моль*. Применяя метод экстраполяции, описанный ранее (Kelley и др. J. Phys. Chem., 1929, **33**, 1802; Parks и др., J. Chem. Phys., 1937, **5**, 359) и считая теплоту испарения $\Delta H_{298,16} = 6500$ *кал/моль*, авторы рассчитали стандартную энтропию газообразного I $S^\circ_{298,16} = 9{,}54$ энтр. ед., что согласуется со значением $S^\circ = 97{,}0$, получен-

ным спектроскопически (Crawford, Cross, J. Chem. Phys., 1938, 6, 525). Обсуждается равновесие $Ni + 4\ CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$ (газ.) Д. Б.

53874. Исследования равновесия $MgSO_4 \rightleftarrows MgO + SO_3$. Кнопф, Штауде (Untersuchungen über das Gleichgewicht $MgSO_4 \rightleftarrows MgO + SO_3$. Knopf N. J., Staude H.), Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 5-6, 265—275 (нем.)

Равновесие $MgSO_4 \rightleftarrows MgO + SO_3$ в интервале 1144—1313°K исследовано методом уноса (азотом). Дается схема и подробное описание аппаратуры. Результаты сопоставлены с литературными данными. С. Б.

53875. Теплоты нейтрализации 1,6-дифосфата фруктозы. Кёрёши (Heats of neutralization of fructose-1,-6-diphosphate. Körösy F.), Experientia, 1955, **11**, № 8, 305 (англ.; рез. нем.)

В приборе, состоящем из сосуда Дьюара и термометра Бекмана, были определены теплоты нейтр-ции 1,6-дифосфата фруктозы 14,7—14,9 *кал/моль* для нейтр-ции первого водородного иона и 13,5 —14,0 *кал/моль* для второго. Для фосфорной к-ты получены значения теплоты нейтр-ции: 14,8 *кал/моль* для первого водородного иона и 12,2 *кал/моль* для второго. О. К.

53876. Ионизация органических галогенидов в нитроалканах. Часть V. Эванс, Джонс, Осборн (The ionization of organic halides in nitroalkanes. Part V. Evans Alwyn G., Jones J. A. G., Osborne G. O.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3803—3806 (англ.)

В продолжение работ, опубликованных ранее (Bentley, Evans A. G., Halpern, Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 711; Bentley, Evans A. G., J. Chem. Soc., 1952, 3468; Часть IV, РЖХим, 1956, 35279) спектрофотометрически изучено влияние орто- и мета-замещения на термодинамику ионизационного равновесия типа $RCl \rightleftarrows R^+Cl^-$ в нитрометановых р-рах. При комнатной т-ре определены и табулированы значения констант равновесия, изменения свободной энергии $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, энтальпии ΔH°, энтропии ΔS° и коэфф. максим. экстинкции замещенных трифенилметилхлоридов. Из ранее опубликованных данных (Norris, Banta, J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 1804) вычислена энергия активации ΔG алкоголиза замещенных дифенилметилхлоридов. В качестве замещающих групп брались: 2-метил-, 3-метил-, 2,5-диметил-, 2,4′,4″-триметил-, 2-хлор-, 2-хлор-4,4′-диметил-, 2-бром- и 4-бром. Найдено, что ΔG° в большинстве случаев одинакова у орто- и пара- и немного понижена у мета-замещенных трифенилметилхлоридов, хотя хлор-ион в орто-положении вызывает большее возрастание ΔG°, чем в пара-положении, а метильная группа — наоборот. Однако ионизация орто-замещенных соединений идет медленнее, чем соответствующих пара-замещенных соединений. Понижение ΔG° у мета-замещенных соединений способствует несколько большей ионизации. Влияние положения заместителей на ΔG совпадает с влиянием на ΔG°. Значения ΔH° и ΔS° пара- и мета-замещенных соединений совпадают, но у орто-замещенных ΔH° в общем несколько больше, а ΔS° несколько менее отрицательна, что связано с большей эндотермичностью ионизации последних. О. К.

53877. Термокинетика регидратации продуктов разложения гидраргиллита. Тибон, Кальве (Thermocinétique de la rehydratation des produits de décomposition de l'hydrargillite. Thibon Honoré, Calvet Edouard), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 18, 1133—1135 (франц.)

В микрокалориметре (Calvet E., C. r. Acad. sci., 1948, **226**, 1702) при температуре 10, 25 и 35° изучалась регидратация окиси алюминия, полученной в результате дегидратации в вакууме тонкоразмельченного гидраргиллита при 205° в течение 20 час. При всех т-рах установлено наличие экзотермич. эффекта адсорбции; при 25 и 35°, кроме того, обнаружен эффект, отвечающий образованию гидрата. Рентгенографич. исследование твердых фаз, получающихся при регидратации окиси алюминия, показало наличие гидрата только в продуктах оводнения при 25 и 35°. И. Р.

53878. Теоретические энергии смешения для смесей углеводородов с фтороуглеродами. Рид (The theoretical energies of mixing for fluorocarbon-hydrocarbon mixtures. Reed T. M., III), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 5, 425—428 (англ.)

Произведен теоретич. расчет парц. молярной теплоты смешения ΔH_x углеводородов и фтороуглеродов с одинаковым углеродным скелетом (для смеси $н$-C_4H_{10}-$н$-C_4F_{10} при —13,2°, для $н$-C_5H_{12}-$н$-C_5F_{12} при 20°). В ур-нии теории регулярных р-ров учитывалось также изменение молярного объема вследствие взаимодействия между разнородными молекулами и величины молекулярных ионизационных потенциалов (ИП), которые входят в функцию потенциальной энергии для неполярных молекул (ф-ла Лондона для дисперсионного эффекта). Доля ΔH_x, учитываемая введением этой поправки, составляет 25% всей величины ΔH_x. Рассчитанные значения ΔH_x находятся в хорошем соответствии с эксперим. данными (Simons J. H., Dunlap R. D., J. Chem. Phys. 1950, **18**, 335, Simons J. H., Mausteller J. W., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1516). Н. А.

53879. Окислы тербия. I. Измерение давления диссоциации: рентгенографический и дифференциальный термический анализ. Гат, Айринг (The terbium oxides. I. Dissociation pressure measurements: X-ray and differential thermal analyses. Guth E. Daniel, Eyring L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5242—5244 (англ.)

Определено давление диссоциации некоторых окислов тербия и проведено их термографич. и рентгенографич. исследование. Установлено, что стабильными окислами в ряду $TbO_{1,5}$ до $TbO_{1,81}$ являются $TbO_{1,5}$, $TbO_{1,71}$ и $TbO_{1,81}$ · $TbO_{1,5}$ имеет объемноцентрированную решетку, способную поглощать кислород до $TbO_{1,60}$. $TbO_{1,71}$ имеет ромбоэдрич. решетку и $TbO_{1,81}$ обладает решеткой типа CaF_2. Определены константы решеток. И. Р.

53880. Фазовое равновесие в углеводородных системах. Волюметрическое поведение $н$-нонана. Кармайкл, Сейдж, Лейси (Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric behavior of n-Nonane. Carmichael L. T., Sage B. H., Lacey W. N.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 12, 2697—2699 (англ.)

Измерены величины молярного объема $н$-нонана в интервале 38—238° при давлениях до 680 *атм*. В интервале 138—238° измерено давление пара. Применены описанные ранее (Sage B. H., Lacey W. N., Trans., Amer. Inst. Mining Met. Engrs, 1940, **136**, 136—157) аппаратура и методика, позволяющие определять т-ру в системе с ошибкой 0,01°, объем газовой фазы с ошибкой 0,25—0,35% и давление с ошибкой 0,05%. С. Б.

53881. Равновесие пар-жидкость при давлениях ниже атмосферного. Ян, Ван-Уинкл (Vapor-liquid equilibria at subatmospheric pressures. Yang C. P., Van Winkle Matthew), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 2, 293—296 (англ.)

Приводятся эксперим. данные по равновесию системы $н$-октан—этилбензол при давл. 760, 500, 200 и 50 *мм* рт. ст., полученные с помощью описанной ранее аппаратуры (Carlson H. C., Colburn A. P., Industr. and Engng Chem., 1942, **34**, 581). В. М.

53882. Азеотропный предел уксусной кислоты по отношению к ряду нормальных парафинов. К у р т ы к а З., Бюлл. Польск. АН, Отд. 3, 1955, **3**, № 1, 47—50

Исследованы бинарные азеотропные смеси, образуемые уксусной кислотой и следующими углеводородами: *н*-гексаном, *н*-гептаном, *н*-октаном, *н*-нонаном, *н*-деканом и *н*-ундеканом. Использован предложенный ранее метод (Swietosławski W., Orszagh A., Roczniki Chem., **1951**, **25**, 392). Построенные на основании эксперим. данных изобары кипения бинарных смесей отличаются плоским характером отрезков кривых, лежащих вблизи точки, отвечающей составу азеотропа. По мере повышения т-ры кипения гомологов эти отрезки принимают все более плоский характер и напоминают изобары кипения типичных бинарных гетероазеотропов. Напр., у системы, образованной уксусной к-той и *н*-нонаном, изобара кипения настолько плоска, что в пределах конц-ии от 22,5 до 41 вес. % т-ра кипения смесей меняется на 0,15°. Подчеркивается ясно выступающая асимметрия участков изобар, лежащих вблизи азеотропной точки. *н*-Гексан и ундекан образуют с уксусной к-той почти касательные азеотропы. С. Б.

53883. Применение статистической механики к фазовым превращениям. К а ц у р а (相變化に對する統計力學の扱方について. 桂重俊), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 66, 27—30 (япон.)

В рамках ячеечной теории рассматривается поведение большого канонич. ансамбля; отмечены, в частности, некоторые особенности сингулярностей для конечных и бесконечных систем. А. А.

53884. О твердом водороде (письмо). Х и л л (固體水素に關する R. W. Hill からの私信), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 83, 98—99 (англ.)

В письме, направленном группе японских авторов, сообщаются результаты последних исследований λ-перехода в твердом водороде: $1/T_\lambda$ приблизительно линейно зависит от конц-ии ортоводорода (I); 2) кооперативное поведение исчезает при конц-иях $\sim$60% I, 3) при конц-иях ниже 60% I на кривой теплоемкости имеется пологий максимум вблизи 1°K; для завершения процесса упорядочения необходимо охлаждение до $\sim$0,5°K; 4) общая аномальная энтропия составляет $R \lg 3$ на 1 моль I при $\sim$15%; 5) удавалось смещать λ-аномалию повторными нагреваниями и охлаждениями; 6) скорость превращения I — параводород в твердом состоянии зависит квадратично от конц-ии и составляет $\sim$0,9% в час для нормального водорода; она не зависит от т-ры в области гелиевых т-р и меняется лишь на несколько % при охлаждении ниже λ-точки. В. У.

53885. К вопросу о диэлектрической проницаемости титаната бария. К о з л о б а е в П. П., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 3, 387—388

Измерена диэлектрич. проницаемость ε поликристаллич. образцов $BaTiO_3$ при разных нагрузках (механич. напряжениях σ). При значениях σ до $\sim$400 *кГ/см*² ε не зависит от σ, при дальнейшем увеличении σ убывает и при $\sigma > 2000$ *кГ/см*² опять становится постоянной. При уменьшении σ значения ε (начиная с $\sigma < 1600$ *кГ/см*²) выше (ниже), чем при прямом ходе, если т-ра Кюри образца выше (ниже) комнатной т-ры. При повторении циклов гистерезис уменьшается; в 4-м цикле гистерезис уже отсутствует. Это явление автор объясняет возникновением в образце, при внешних механич. воздействиях, внутренних упругих напряжений, которые со временем рассеиваются (как следует из измерений, за 18—20 мин.). В. У.

53886. Изучение фазового превращения окиси циркония из моноклинной модификации в тетрагональную. М е р р е й, А л л и с о н (A study of the monoclinic ⇄ tetragonal phase transformation in zirconia. M u r r a y P., A l l i s o n E. B.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 6, 335—361 (англ.)

Кинетика фазового перехода циркона изучалась по изменению уд. веса образца, нагретого до заданных т-р. Изотерма превращения выражается ур-нием $dp/dt = k[(100-p)/100]^{2.5}$, где dp/dt — скорость превращения, t — время и p — кол-во моноклинной фазы. В соответствии с выведенными кинетич. константами находятся данные дифференциального термич. анализа и дилатометрич. исследования, показывающие, что в зависимости от скорости нагрева изменяется положение пика на кривой дифференциальной записи и что при т-ре, соответствующей пику, превращение успевает пройти только на 40—50%. В процессе нагревания превращение ZrO_2 из моноклинной модификации в тетрагональную протекает в интервале 1100—1190°, обратный переход при охлаждении идет при более низкой т-ре 950—850°. Определена энергия активации равная 80600 *кал/мол.* И. Р.

53887. Кинетика полиморфного превращения азоксибензола. Х о д к и н, Т е й л о р (Kinetics of a polymorphic transformation of azoxybenzene. H o d k i n A r t h u r, T a y l o r D u n c a n), J. Chem. Soc., 1955, Febr. 489—497 (англ.)

Изучена кинетика полиморфного превращения двух метастабильных модификаций азоксибензола (в виде тонкой пленки) в стабильную форму при т-рах 0—30°. Скорость превращения, измерявшаяся абсорбциометром Шпеккера, не зависит от толщины пленки и увеличивается приблизительно вдвое, если в-во предварительно облучалось ультрафиолетовыми лучами или солнечным светом. Кол-во превращенного в-ва линейно зависит от времени. Методом Кнудсена измерено давление пара стабильной формы для т-р 19,2—35,2°. Энергия активации превращения равна 22,5 *ккал/моль*, и близка к теплоте сублимации метастабильной формы, равной, (если принять теплоту превращения равной 1 *ккал/моль*) 23 ± 1 *ккал/моль*. Результаты хорошо согласуются с механизмом, предложенным ранее (Hartshorne и др., Discuss. Faraday Soc., 1949, 5, 149; J. Chem. Soc., 1951, 1097). Обсуждается вопрос о влиянии облучения на скорость превращения. О. К.

53888. Исследование интенсивности испарения ионных солей адсорбционно — интерференционным методом. Т и м о ш и к М. М. (Інтенсивність випаровування іонних солей адсорбційно — інтерференційним методом. Т и м о ш и к М. М.), Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-та, 1955, вип. 5, ч. 2, 80—82 (укр.)

Исследована интенсивность испарения йодистого кадмия при $P = 10^{-2}$—10^{-3} *мм* рт. ст. в интервале т-р 300—360°. Общая интенсивность образующегося во время испарения CdJ_2 молекулярного пучка определялась путем интерференционного исследования тонких пленок, получающихся при конденсации паров на холодной металлич. или стеклянной пластинке. Интенсивность ионного пучка, падающего на пластинку, измерялась при $p = 10^{-2}$ *мм* рт. ст. в условиях наложения продольного электрич. поля в 140 *в* с помощью чувствительного гальванометра. Приведена таблица со значениями эмиссионного ионного тока I при 350, 330, 310, 280, 250 и 200 ± 10°, а также зависимость I при 330° от времени. С. Б.

53889. Исследования системы кальций — водород. I. Скорость абсорбции водорода металлическим кальцием. К а в а н а (Studies on calcium — hydrogen system. I. The rate of absorption of hydrogen by metallic calcium. K a w a n a Y o s h i o), Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 43—48 (англ.)

Абсорбция H_2 компактным металлич. Ca (93,33% Ca; 1,31% $CaCl_2$; 5,36% CaO) происходит посредством образования зародышей β-фазы, т. е. соединения CaH_2,

содержащего малые кол-ва растворенного H_2. Образование α-фазы (твердого р-ра H_2 в Ca), обнаруженное ранее (Johnson W. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 318), не было замечено. Скорость роста зародышей пропорциональна площади поверхности раздела между зародышами β-фазы и Ca и выражается ур-нием $dV / dt = kV^{2/3} = KaS$ (V — объем абсорбированного H_2, S — площадь поверхности раздела). При постоянной т-ре 300° K скорость роста зародышей пропорциональна давлению H_2: $Ka = 0{,}007667\ P$ (K — в *см³/см²/мин*, P — в *мм* Hg). В области 251—325° при давлении H_2 760 *мм* Hg Ka зависит экспоненциально от т-ры; энергия активации равна 13,8 *ккал/моль*.

Д. Б.

53890. О новом фазовом превращении в системе Zn — Sb. Брунс, Лауц (Über eine neue Phasenumwandlung im System Zn — Sb. Bruns Hermann, Lautz Günter), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 7/8, 694—695 (нем.)

В системе Zn — Sb для сплава, содержащего 57,7 вес.% Sb вблизи — 10°, наблюдалось аномальное возрастание сопротивления при понижении т-ры от +20 до —20°(ρ/ρ_0 возрастало до ~2). Эта аномалия может быть объяснена фазовым превращением Zn_4Sb_3. В. С.

53891. О тройной системе церий — кальций — хлор. Зверев Г. Л., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 2, 242—245

На основании литературных данных и некоторых данных автора по двойным системам построена приближенная диаграмма состояния тройной системы Ce—Ca—Cl. Составы тройных точек определены экстраполяцией от двойных; т-ры рассчитывались по правилу Шредера. Н. Л.

53892. Ликвидус систем окись металла — V_2O_5. Механизм ускоренного разъедания металлов пятиокисью ванадия. Лукас, Уэдл, Прис (Liquidus of metal-oxide/V_2O_5 systems. Mechanism of accelerated attack on metals by V_2O_5. Lucas G., Weddle M., Preece A.), Iron and Steel, 1955, **28**, № 6, 264—267; discuss. 283—286 (англ.)

Измерены (методом конусов Зегера) т-ры плавления бинарных систем из V_2O_5 и Al_2O_3, BeO, CaO, Co_3O_4, Cr_2O_3, MgO, NiO, CuO, Fe_2O_3, ZnO а также тройной системы V_2O_5— Cr_2O_3— NiO. Изучение процесса окисления электролитич. Cr при 700° в присутствии V_2O_5 показало, что он идет в несколько стадий: образование жидкости на поверхности; образование твердой окалины, содержащей избыток V_2O_5; образование окалины, соответствующей $CrVO_4$, и дальнейшее окисление металла с образованием окалины, содержащей до 95% Cr_2O_3. Начальная стадия процесса окисления идет очень быстро. На практике, при непрерывном отложении в-в, содержащих V, только начальная стадия процесса окисления представляет интерес. Разработка высокотемпературных сплавов, стойких при контактировании с V_2O_5, не должна основываться на хроме как элементе, создающем стойкость против окисления при высоких т-рах. Борьба с коррозией, вызываемой V_2O_5, может итти по пути добавления к топливу в-в, которые с V_2O_5, образуют относительно инертное соединение с высокой т-рой плавления. Приведены также данные о коррозии сплавов Fe + + 20% Cr, Co + 20% Cr и Ni + 20% Cr при высоких т-рах в присутствии V_2O_5. Последний сплав более стоек.

И. Л.

53893. К изучению реакций в твердом состоянии между CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3. Де-Кейзер (Contribution a l'étude des réactions a l'état solide entre OCa, O_3Fe_2, O_3Al_2. De Keyser W. L.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 7-8, 395—408 (франц.; рез. англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 20540; 1955, 16904) изучены р-ции в твердом состоянии в системе CaO — Fe_2O_3— Al_2O_3. Смеси отжигались в течение 3 час. при различных т-рах (от 700 до 1300°) с последующей закалкой. Рентгенографич., дилатометрич. и дифференциально-термическое исследование образцов показало наличие следующих фаз: 2CaO·$\cdot Fe_2O_3$(C_2F), CaOFe_2O_3(CF), 5CaO·3Al_2O_3(C_5A_3). Фаза C_2F образуется, начиная от 800°. При более высокой т-ре образуется CF, его максим. содержание отмечено при 1000°. В присутствии Al_2O_3 между 1000 и 1250° образуется C_5A_3, выше этой т-ры существуют твердые р-ры. Скорость образования C_2F имеет максимум при 1200°. В смесях $CaCO_3$ и Fe_2O_3 р-ция между CaO и Fe_2O_3 начинается при т-ре более низкой, чем т-ра диссоциации $CaCO_3$. Н. Л.

53894. Структура костяного фарфора. I. Изучение высокотемпературного фазового равновесия в системе трикальцийфосфат — окись алюминия — окись кремния. Сен-Пьер (Constitution of bone china: I. High-temperature phase equilibrium studies in the system tricalcium phosphate — alumina — silica. St. Pierre P. D. S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 6, 243—258 (англ.)

С целью определения т-ры и последовательности кристаллизации фаз английского костяного фарфора изучено, главным образом методом закаливания, равновесие в тройной системе 3CaO·P_2O_5 (**I**) — Al_2O_3 (**II**) — SiO_2 (**III**). Смеси составлялись из пирофосфата кальция, карбоната кальция, **II** и **III**. Система **I—III** простая с эвтектич. точкой при 1678° и ~20 вес.% **II**. Система **I—III** имеет эвтектич. точку при 1560° и ~ 5 вес.% **III** и область расслаивания в жидкой фазе выше 1700° и содержании **III** 30—90 вес.%. Изучаемая система не является тройной, так как в ней появляется анортит и, следовательно, требуется исследование равновесия системы CaO — **II** — P_2O_5— **III**. Рассматривая эту четверную систему, автор делает вывод, что английский костяной фарфор должен состоять из β-3CaO·P_2O_5, анортита, муллита и SiO_2; при этом можно ожидать, что только первые два в-ва дают кристаллич. фазы, так как муллит и SiO_2 в присутствии малых кол-в соды, поташа и MgO дают устойчивые стекла. Состав английского костяного форфора близок к составу эвтектики между 3CaO·P_2O_5, анортитом и SiO_2. К. Г.

53895. Микротермический анализ системы $NaNO_3$— KNO_3. Кофлер (Mikrothermoanalyse des Systems $NaNO_3$— KNO_3. Kofler Adelheid), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 4, 643—652 (нем.)

Микротермическим анализом установлено, что KNO_3 (**I**), помимо известных модификаций — ромбоэдрич. (высокотемпературной) и ромбич., обладает еще второй ромбоэдрич. формой, энантиотропной по отношению к двум другим и стабильной между 126,5 и 128°. В системе $NaNO_3$(**II**)—**I** подтверждено существование непрерывных твердых р-ров (ТР) типа **III** Розебома. Кривая распада ТР, полученная ранее (Tammann G., Ruppelt A., Z. anorg. Chem. 1931, **197**, 76), нуждается в исправлении: максимум кривой распада лежит несимметрично, в области ТР, богатых **II**, а т-ра энантиотропного превращения **I** в ромбич. форму у смесей, содержащих от 40 до 70% **I**, отвечает 105°. ТР системы при плавлении и кристаллизации весьма своеобразно показывают явление периодич. перегруппировки (образование зонных кристаллов), что объясняется, с одной стороны, плохой диффузией в твердой фазе, а, с другой,— большим расстоянием между кривыми ликвидуса и солидуса. Ю. Т.

53896. Удельный вес расплавов системы из нитратов и нитритов калия и натрия. Поляков В. Д.,

Беруль С. И., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 164—172

Методом гидростатич. взвешивания исследованы уд. веса расплавов взаимной системы K, Na ∥ NO_2, NO_3 от т. пл. сплавов и до 500°. Изотермы уд. веса расплавов двойных систем: $NaNO_3$— KNO_3; $NaNO_2$— KNO_3; KNO_3— KNO_2, а также диагонального разреза KNO_3— $NaNO_2$ почти прямолинейны; диаграммы плавкости их указывают на образование непрерывных твердых р-ров и отсутствие химич. взаимодействия. В расплавах системы $NaNO_3$— $NaNO_2$ и диагонального разреза $NaNO_3$— KNO_2 обнаружено значительное отклонение уд. весов и мол. объемов от аддитивных значений в областях, близких к составу образующихся в этих системах соединений. Выпуклости изоденс в системе K, Na ∥ NO_3, NO_2 имеют разное направление в зависимости от преобладания в расплавах нитритов или нитратов. Нитрито-нитратные расплавы калия и натрия до 500° термоустойчивы. Л. А.

53897. Система $Ba(NO_3)_2$— KNO_3; характеристика двойной соли $Ba(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$. Марковиц, Риччи, Винтерниц (The system $Ba(NO_3)_2$— KNO_3; characterization of the double salt $Ba(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$. Markowitz Meyer M., Ricci John E., Winternitz Paul F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3482—3484 (англ.)

Проведен термич. анализ системы $Ba(NO_3)_2$ (I) — KNO_3 (II) в области конц-ий от 0 до 60 мол.% I. Рентгенограммы образцов соли $Ba(NO_3)_2 \cdot 2KNO_3$ (III), полученных из водн. р-ров, отличаются от рентгенограмм чистых I, II и механич. смеси I и II, отвечающей стехиометрич. составу III. На кривых нагревания III имеются 2 эндотермич. эффекта: при 201 и 288°. На кривых охлаждения воспроизводится лишь эффект при 288°, соответствующий эвтектич. т-ре, и появляется излом при 126°, отвечающий полиморфному превращению II. Эти данные вместе с измерением плотности (до плавления 2,772, после плавления 2,609; последнее совпадает с плотностью смеси солей-компонентов) подтверждают существование III и разложение его при 201° (при скорости нагрева 10 град/мин). Изменение скорости нагрева изменяет т-ру разложения III; т-ра разложения, отвечающая равновесию, ~165—168°. Линия ликвидус системы хорошо согласуется с литературными данными (Проценко П. И., Бергман А. Г., Ж. Общ. химии, 1951, **21**, 1731). Ю. Т.

53898. Изучение некоторых алюминатов стронция и твердых растворов алюминатов стронция и кальция. Карлсон (A study of some strontium aluminates and calcium-strontium aluminate solid solutions. Carlson Elmer T.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 6, 329—334 (англ.)

Получен $3SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (I) действием $Sr(OH)_2$ (II) на $AlCl_3$ или $Al(OH)_3$, а также гидротермич. обработкой при 155—440° $3SrO \cdot Al_2O_3$ (III) или смеси II и гиббсита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$); I кристаллизуется в куб. сингонии (*a* 13,04 A, показатель преломления (ПП) 1,588), устойчив при давлении паров H_2O 420 *атм*. При гидротермич. разложении I в интервале т-р 303—518° и давл. 2—560 *атм* в зависимости от условий получаются II, неизвестное ранее соединение $5SrO \cdot 4Al_2O_3$ (IV), кристаллы предполагаемого состава $3SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 1,5H_2O$, имеющие ПП 1,603 и объемноцентрированную решетку с *a* 9,47A, а также неидентифицированное в-во, вероятно безводн. Al_2O_3 или алюминат Sr, относительно бедный Sr. Между 280 и 700° I теряет H_2O, превращаясь в безводн. алюминат. IV образует гексагональные призмы с ПП ω 1,644 и ε 1,638. Термич. анализом обнаружено 3 незначительных эндотермич. эффекта при 120, 280 и 480°, последние 2 автор связывает с разрушением структуры соли. При т-ре >1450° IV разлагается на $SrO \cdot Al_2O_3$ и III. III образует с $3CaO \cdot Al_2O_3$ (V) ряд твердых р-ров (ТР), параметр решетки которых линейно возрастает с содержанием Sr. Отношение параметров решеток III и V 1,038. ТР I-$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (VI) получались гидротермич. обработкой ТР III V. В них происходит аналогичное изменение параметров решетки. ТР I-VI термически мало устойчивы и разлагаются преимущественно с выделением $Ca(OH)_2$ и $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, а также ТР, обогащенного Sr. Попытка заменить H_2O на SiO_2 в I не дала желаемых результатов. Н. А.

53899. Сравнительная характеристика блоков для дифференциального термического анализа из никеля и пористого глинозема. Уэбб, Маккензи (Comparative performance of nickel and porous alumina sample holders for differential thermal analysis. Webb T. L., Mackenzie Robert C.), Nature, 1954, **174**, № 4432, 686—689 (англ.)

Уэбб исследовал термич. разложение $Ca(OH)_2$ и смесей $Ca(OH)_2$+ $CaCO_3$ в блоках из никеля и глинозема. Употреблялись цилиндрич. блоки одинакового размера: 41 *мм* высотой и диам. 38 *мм* с углублениями для образца шириной 13 *мм* и глубиной 19 *мм*. Скорость нагрева 15 град/мин. Маккензи проводил термич. анализ каолинита. Установлено, что процессы диссоциации в никелевых блоках начинаются при более высокой т-ре и величина площади пика дифференциальной записи в этом случае меньше, чем в керамич. блоке. Смещения пика не наблюдается для процессов фазовых переходов α — β кварца и ромбич. модификации $SrCO_3$ в тригональную. Выбор материала блока определяется спецификой исследуемого объекта. И. Р.

53900. Термический и термогравиметрический анализ гидратированной хлорной меди. Камецкий Ю., Трау Е., Бюлл. Польской АН, Отд. 3, 1955, 3, № 2, 111—115; Bull. acad. polon. sci. Cl. III, 1955, **3**, № 2, 111—115 (англ.)

Ввиду расхождения литературных данных относительно гидратов хлорной меди и т-р их разложения, проведены термич. и термогравиметрич. анализы четырех препаратов гидратированной хлорной меди с различным содержанием воды (4,2; 3,29; 2,002 и 1,998 молей H_2O на 1 моль $CuCl_2$). Результаты представлены графически. Данные всех измерений указывают на существование в интервале т-р 2—131° только одного гидрата $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, который при 131,8° теряет обе молекулы воды. Препараты с большим содержанием воды имеют ее избыток в виде насыщ. р-ра, который покрывает поверхность кристаллов и придает им зеленую окраску (Ley H., Z. phys. Chem., 1897, **22**, 77); этот р-р кипит при т-ре 115,4°. Ю. З.

53901. Образование соединений и равновесия фаз в системах Cr_2O_3 — H_2O, Sc_2O_3 — H_2O и Tl_2O_3 — H_2O. Шафер, Рой (Verbindungsbildung und Phasengleichgewicht in den Systemen Cr_2O_3 — H_2O, Sc_2O_3 — H_2O und Tl_2O_3 — H_2O. Shafer M. W., Roy Rustum), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **276**, № 5-6, 275—288 (нем.)

Фазовые равновесия в системах Cr_2O_3 — H_2O, Sc_2O_3 — H_2O, Tl_2O_3 — H_2O изучены гидротермич. методом, заключающимся в длительной (несколько дней) обработке тонкоизмельченных исходных в-в в бомбе водн. паром при различных т-рах и давлениях. Полученные фазы изучались рентгенографич., электронографич. и дифференциально-термич. методами. В системе Cr_2O_3—H_2O найдены три стабильные фазы $Cr(OH)_3$ (I), $CrO(OH)$ (II) и α-Cr_2O_3 (III). Граница между I и II лежит ~55°, а между II и III при ~540° и мало смещается при повышении давления. В систе-

ме Sc_2O_3—H_2O найдены фазы: ScO(OH) (**IV**) и Sc_2O_3 (**V**), соответствующая С — типу окисей редкоземельных металлов. Граница между **IV** и **V** лежит при 395±10°. Приведены фазовые диаграммы в координатах $P - T$, показывающие области существования найденных соединений. Подтверждено отсутствие стабильных гидратов в системе $Tl_2O_3 - H_2O$ при комнатной и более высокой т-ре и давлении до 1054 *кг/см*². И. В.

53902. Поверхностное натяжение и комплексообразование у сульфатов различных металлов. К а з и (Interfactial tension and complex formation of metal sulphates. Kazi Hemlata,), J. Zndian Chem. Soc., 1955, **32**, № 1, 63—64 (англ.)

Измерено поверхностное натяжение водн. р-ров различных сульфатов на границе с *н*-бутилацетатом или изоамилацетатом. Пики на кривых зависимости поверхностного натяжения от состава указывают на образование комплексных анионов. Сульфаты Cu, Ni, Co, V, Mg, Zn и Cd образуют по 3 комплекса в смесях водн. р-ров любой пары и по 2 комплекса с сульфатами K, Na, Li и NH_4. Сульфаты Ag и щел. металлов образуют по одному комплексу в смесях разб. р-ров любых двух из этих сульфатов. См. также РЖХим, 1954, 26785; 1955, 7362, 18324; 1956, 21959. Л. А.

53903. Политерма тройной системы H_3BO_3— H_2SO_4— H_2O. П е р о в а А. П., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 7, 745—748

Визуально-политермическим методом изучена растворимость в системе H_3BO_3— H_2SO_4— H_2O в интервале т-р —42—90°. На основании 5 внутренних разрезов путем графич. интерполяции определены изотермы для т-р 0, 25, 50, 70 и 90°; характер изотерм указывает на уменьшение растворимости H_3BO_3 при увеличении конц-ии H_2SO_4 в р-ре. Для лучшего выделения борной к-ты из маточных р-ров, получаемых при разложении борнокислых минералов, рекомендуется прибавлять H_2SO_4 в кол-вах до 55%. Ю. З.

53904. Удельный объем, показатель преломления и упругость пара тройной системы KCl — $MgCl_2$— H_2O. М у н А. И., Т а р т а к о в с к а я В. Е., Изв. АН КазССР, сер. хим., 1955, № 8, 35—43 (рез. казах.)

Изучены уд. объем (v) и показатель преломления (n) тройной системы KCl — $MgCl_2$— H_2O при 25°. Изоконцентраты (по отношению к содержанию воды) n отклоняются от аддитивной прямой. Изоконцентраты n, отвечающие 77 и 81 вес.% H_2O, слегка вогнуты к оси состава. Проведено определение давления паров в области т-р 50—90°. За исключением изоконцентраты, соответствующей 96,66 мол.% воды, имеется четко выраженное положительное отклонение от аддитивного значения. На основании вида кривых состав — свойство авторы допускают существование в водн. р-рах KCl и $MgCl_2$ комплексных хлоридов. С. Б.

53905. О новых твердых фазах в системе KCl — K_2SO_4—H_2O. Ш у л ь г и н а М. П., Х о р ч у к О. С., Я н а т ь е в а О. К., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 198—210

Для изучения растворимости в тройной системе KCl (**I**)— K_2SO_4 (**II**)— H_2O (**III**) от т-ры полного замерзания до 25° применялись термич., изотермич. и политермич. методы исследования. В системе **II**—**III** ниже 10° существует дополнительная ветвь кристаллизации стабильной фазы $K_2SO_4 \cdot H_2O$ (**IV**). Наряду с ней может выделяться и метастабильная, весьма устойчивая в этих условиях фаза **II**. Переход **IV** в **II** происходит при 9,7°. В системе **I**—**III** ниже — 6,6° установлена фаза $KCl \cdot nH_2O$ (**V**). Криогидратная точка лежит при —10,6° и 19,7% **I**. Построена политерма растворимости системы от —11° до 100°. Диаграмма включает пять полей кристаллизации твердых фаз: льда, **I**, **II**, **IV** и **V**. Тройная криогидратная точка отвечает т-ре —11° и 18,65 **I**, 1,15 **II**, тв. фазы: лед **IV**, **V**. Переходные точки: P_1 при —10°, 19,5% **I**; 1,12% **II**, тв. фазы: **I**, **IV**, **V** и P_2 при +1,6°, 21,8% **I**; 1,10% **II** тв. фазы: **II**, **I**, **IV**. С. Б.

53906 О влиянии структур анионов на растворимость в системах KNO_3— KCNS — H_2O и KNO_3— KBr — H_2O. Б о г о я в л е н с к и й П. С., Докл. АН СССР, 1955, **10**, № 5, 865—868

Исследована растворимость при 25° в системах KNO_3— KCNS — H_2O (**I**) и KNO_3— KBr— H_2O (**II**). Эвтонич. точка системы **I** отвечает (в вес.%) 9,45 KNO_3, 65,2 KCNS, системы **II** 12,05 KNO_3 и 35,69 KBr. Более сильное высаливающее действие KBr, по сравнению с KCNS, авторы объясняют различием в отрицательной гидратации (Самойлов О. Я., Докл. АН СССР, 1951, **77**, 633) ионов Br^- и CNS^-, обусловленной различной их конфигурацией. Н. Л.

53907. Взаимная растворимость в системе $Ca(NO_3)_2$— $Mg(NO_3)_2$— H_2O. Г о л о щ а п о в М. В., Изв. Воронежск. гос. пед. ин-та, 1955, **16**, 19—31

Изучена растворимость в системе $Ca(NO_3)_2$ (**I**)— $Mg(NO_3)_2$ (**II**) — H_2O от 60° до —35,2° (т-ра тройной криогидратной точки). Система в изученном интервале т-р имеет пять полей, сходящихся в трех тройных точках. Тройная криогидратная точка при —35,2° отвечает 17,4% **I**, 23,0% **II**; тв. фазы лед., $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (**III**) и $Ca(NO_3)_2$ $4H_2O$ (**IV**). Переходная точка при —20,6° : 15,4% **I**, 27,0% **II**; тв. фазы $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (**V**), **III**, **IV**. Переходная точка при—5,6°: 21,8% **I**, 26,3% **II**; тв. фазы **V**, **IV** и $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Л. А.

53908. Визуально-политермическое исследование растворимости солей во взаимной системе из нитратов и хлоридов бария и кальция при 80, 100, 120°. У с п е н с к а я Л. Н., Б е р г м а н А. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1277—1284

Визуально-политермическим методом определена растворимость в системах $Ba(NO_3)_2$— $BaCl_2$— H_2O (**I**), $Ba(NO_3)_2$— $Ca(NO_3)_2$— H_2O (**II**), $CaCl_2$— $BaCl_2$— H_2O, диагонального сечения $Ba(NO_3)_2$— $CaCl_2$— H_2O внутреннего сечения {[9,5 мол.% $Ba(NO_3)_2$+ 90,5Ca $(NO_3)_2$]+ $CaCl_2$} → H_2O (**V**). Приведены составы эвтонич. р-ров для систем **I** и **II**. Хим. взаимодействие между компонентами отсутствует. Отмечено высаливающее действие $CaCl_2$ и $Ca(NO_3)_2$ в отношении $Ba(NO_3)_2$. Н. Д.

53909. Тройная система Na_2SO_4— $Al_2(SO_4)_3$— H_2O при 0°. С к а р у л и с, Х о р а н, М а л и н и (The ternary system Na_2SO_4— $Al_2(SO_4)_3$— H_2O at 0°. S k a r u l i s J. A., H o r a n H. A., M a l e e n y R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1450—1451 (англ.)

Изучена растворимость при 0° в системе Na_2SO_4 (**I**)— $Al_2(SO_4)_3$ (**II**)— H_2O. Установлено, что равновесие достигается за 48 час., состав эвтонич. р-ра (в вес.%) 3,74 **I**, 21,58 **II**, тв. фазы: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (**III**) и инконгруэнтно растворимые квасцы $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (**IV**). Переходная точка лежит при 1% **I**, 27,12% **II**, тв. фазы **IV** и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$. Осуществлено метастабильное продолжение ветви растворимости **IV** (при размешивании в течение 24 час.), при этом **IV** растворяется конгруэнтно. Н. Л.

53910. Распределение в системах с аномальными смешанными кристаллами. Сообщение 4. Системы NH_4Cl — $CuCl_2$— H_2O и NH_4Cl - $CrCl_3$— H_2O. И о ф ф е Э. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 586—593

Изучен коэфф. распределения (D) микрокомпонента между жидкой и твердой фазами описанным ранее методом (Хлопин В. Г., Тр. Радиевого ин-та, 1938, **4**, 34) в системах NH_4Cl— $CuCl_2$— H_2O (**I**) и NH_4Cl—

$CrCl_3$— H_2O (**II**) при 0°. В системе I при конц-иях Cu в исходном р-ре 10^{-2}—10^{-7} *M D* постоянен и равен в среднем по р-ру 0,49. В системе II при уменьшении конц-ии Cr от 0,0291 до 0,00044 *г* на 1 *мл D* падает от 0,0023 до нуля, т. е. здесь существует нижняя граница образования твердых р-ров, и, следовательно, они имеют аномальный характер. Ранее опубликованная схема рассуждений (Greenberg A. L., Walden G. H., J. Chem. Phys., 1940, 8, 645) хорошо объясняет различие в поведении при распределении хлоридов, с одной стороны Mn^{2+} и Cu^{2+} и, с другой стороны, Fe^{3+} и Cr^{3+} между р-ром и кристаллами NH_4Cl. Н. Л.

53911. **Изучение системы As_2O_5— K_2O— H_2O при 20°. Герен, Дюк-Може** (Étude du système As_2O_5— K_2O— H_2O à 20°. Guérin Henri, Duc-Maugé Cyrille), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2409—2411 (франц.)

Изучена растворимость при 20° в системе As_2O_5 (**I**) — K_2O (**II**)— H_2O. Отмечается очень высокая вязкость р-ров (подобных глицерину). При конц-иях **I** выше 70 вес.% и **II** до 6,7% кристаллизуется $As_2O_5\cdot4H_2O$. Между 61,5 и 70,5% **I** выделяется впервые обнаруженная кислая соль $2As_2O_5\cdot K_2O\cdot5H_2O$; далее следует большая ветвь $As_2O_5\cdot K_2O\cdot2H_2O$ с сингулярной точкой на кривой растворимости и маленькая ветвь конгруэнтно растворимой $As_2O_5\cdot2K_2O\cdot3H_2O$. Из пересыщ. р-ров получена впервые безводн. соль $As_2O_5\cdot2K_2O\cdot H_2O$ (K_2HAsO_4), неустойчивая при 20°. Впервые получены $As_2O_5\cdot3K_2O\cdot14H_2O(K_3AsO_4\cdot7H_2O)$ и $As_2O_5\cdot5K_2O\cdot18H_2O$, последняя выделяется при содержании **II** выше 40%. Н. Л.

53912. **Многокомпонентные водные системы, содержащие хлориды Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} K^+ и Na^+ между 18 и 93°. Ассарссон, Бальдер** (The poly-component aqueous systems containing the chlorides of Ca^{2+} Mg^{2+}, Si^{2+}, K^+ and Na^+ between 18 and 93°. Assarsson Gonnar O., Balder Aino), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 631—633 (англ.)

Изучена четырехкомпонентная водн. система, содержащая хлориды Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^+ при т-рах 18—93°. Твердые фазы идентифицировались под микроскопом, а в-ва, присутствующие в малых кол-вах, особенно Sr^{2+} и Na^+, определялись спектрофотометрич. методом. Результаты измерений представлены диаграммой Иенеке. С увеличением т-ры растет поле кристаллизации $CaCl_2\cdot2MgCl_2\cdot12H_2O$ (**I**), появляющегося при 21,95° за счет уменьшения полей кристаллизации $MgCl_2\cdot6H_2O$ и $CaCl_2\cdot6H_2O$; при дальнейшем нагревании увеличивается поле кристаллизации $KCl\cdot CaCl_2$ за счет $CaCl_2\cdot2H_2O$ (**II**) и карналлита. При 92±0,5° начинает кристаллизоваться $2CaCl_2\cdot MgCl_2\cdot6H_2O$, поле кристаллизации которой растет с увеличением т-ры за счет уменьшения полей кристаллизации **I** и **II**. Добавки незначительных кол-в $SrCl_2$ и KCl изменяют нижнюю границу существования фаз лишь на 0,1—0,2°. Новых соединений не обнаружено. Ю. Т.

53913. **Температурный коэффициент электропроводности переохлажденных систем. Френч, Главер** (The temperature coefficient of electrical conductance of supercooled systems. French C. M., Glover K. H.), Chemistry and Industry, 1955, № 10, 252—253 (англ.)

Измерена электропроводность 0,27—0,003 *M* р-ров KBr в *н*-метилацетамиде (т. пл. 29,8°) в интервале т-р 24—33°. Зависимость уд. электропроводности от т-ры для заданного состава близка к линейной, но тщательное рассмотрение графиков показывает, что выше и ниже точки плавления *н*-метилацетамида имеется незначительная кривизна. Н. Л.

53914. **Изотопный эффект во взаимной растворимости жидких дейтеросоединений Рабинович И. Б., Федоров В. Д., Пасхин Н. П., Авдесняк М. А., Пименов Н. Я.**, Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 1, 108—111

Изучено 10 бинарных систем в широком интервале т-р вплоть до крит. т-ры растворения; одним компонентом каждой системы была тяжелая вода, другим — одна из следующих жидкостей: нитрометан, фурфурол, этилацетат, метилацетат, дейтероанилин ($C_6H_5ND_2$), *н*-бутиловый дейтероспирт, *втор*-бутиловый дейтероспирт, дейтерофенол (C_6H_5OD), изомасляная дейтерокислота, масляная дейтерокислота (в спиртах и к-тах дейтерий находился в гидроксиле). Для систем обычных жидкостей с H_2O использованы как результаты авторов, так и литературные данные. Во всех системах, образованных двумя дейтеросоединениями или дейтеросоединением и в-вом с обычным водородом, наблюдается увеличение области расслаивания по сравнению с системами из двух обычных соединений. Изотопный сдвиг диаграммы фазового равновесия имеет величину от 5 до 30%, доходя в отдельных случаях до 70%, особенно вблизи крит. т-ры, причем имеет место также сдвиг крит. т-ры растворения. Авторы объясняют эти изотопич. эффекты увеличением энергии водородной связи при замене H на D. В. У.

53915. **Система NH_4NO_3 — $CO(NH_2)_2$ — H_2O (Электропроводность и вязкость). Панде** (The system: NH_4NO_3— $CO(NH_2)_2$— H_2O (Conductivity and viscosity) Pande B. C. S., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 157—160 (англ.)

Исследована вязкость и электропроводность системы NH_4NO_3— $CO(NH_2)_2$— H_2O. Изломы кривых «состав — свойство» (изотерма 30°) указывают на образование соединений $NH_4NO_3\cdot CO(NH_2)_2$ и $NH_4NO_3\cdot2CO(NH_2)_2$. Л. Р.

53916. **Тройная система вода — ε-капролактам — сернокислый аммоний. Вечержа, Сладкий** (Ternárnì soustava voda — ε-kaprolaktam — sìran amonny. Večeřa Zdeněk, Sladký Jan), Chem. listy, 1955, **49**, № 2, 166—170 (чеш.) Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 3, 556—561.

Изучены диаграммы взаимной растворимости в тройной системе вода — ε-капролактам (**I**) — $(NH_4)_2SO_4$ (**II**) при 30 и 50°. Кривые растворимости в области большой конц-ии **I** получены титрованием водн. р-ра **I** р-ром **II** до появления помутнения при расслаивании, а в области большой конц-ии **II** титрованием тройной смеси водой. Изученная система характеризуется тем, что органич. в-во очень хорошо растворимо в воде, тогда как в нем совершенно не растворимо неорганич. в-во. Измерены показатели преломления и вязкость для р-ров, богатых **I** при 40 и 55°, и для р-ров, богатых **II** при 25 и 45°. Авторы подтверждают необходимость производить высаливание при промышленном получении **I** (высаливание аммиаком из р-ра в H_2SO_4) таким образом, чтобы образовался возможно более конц. р-р **II**, так как при этих условиях содержание **I** в р-ре **II** минимально. В. С.

53917. **Диаграмма состояния муравьиная кислота — формиат натрия — гидроокись натрия. Шваб, Глатцер, Ковош** (Das Zustandsdiagramm Ameisensäure — Natriumformiat — Natriumhydroxyd. Schwab G.-M., Glatzer G., Kovos A.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 361—364 (нем.)

Ряд обстоятельств, сопутствующих изучению данной системы — плохая теплопроводность, большая разница в летучести компонентов, а также разложение HCOOH (**I**) и NaCOOH (**II**) — затрудняли исследование. В системе **I—II** установлено образование двух или трех промежуточных фаз, в том числе гидроформиата $NaH(HCOO)_2$, конгруэнтно плавящегося при 155°. В системе **II** — NaOH наблюдался непрерывный ряд твердых р-ров с миним. т. пл. ~186°. Измерены

эквивалентные электропроводности (Λ) в области кислых расплавов I—II. Ю. Т.

53918. О диоксанатах некоторых неорганических соединений. Меженный Я. Ф. (Про діоксанати деяких неорганічних сполук. Меженний Я. Ф.), Наук. праці Київськ. сільськогосподар. Ін-ту, 1954, № 7, 110—112 (укр.)

Исследована растворимость ряда в-в в диоксане (I) и измерена электропроводность р-ров. Бром, иод и сера растворяются в I. Вода (II) с I дает эвтектику; криоскопически показано, что II в I ассоциирована до 5—10 мол. в частице. Твердый CO_2 растворяется в I до 3 *г-моль* на 1 *л*, молекулы не ассоциированы, р-р не проводит тока. SO_3 дает с I соединение — диоксанат SO_3 с т. пл. 53°. Окислы P, Cr и W в I нерастворимы. HCl растворяется в I до 52 мол.%, в системе обнаружена «аномальная» электропроводность; добавление II резко повышает электропроводность. $C_8H_2SO_4$ I образует соединение с т. пл. 101°, пиросерная к-та дает диоксанат $H_2S_2O_7 \cdot 2C_4H_8O_2$. Фосфорная к-та с I образует одну эвтектику. Р-ры LiCl, $AlBr_3$ и $SbCl_3$ в I ток не проводят. Обнаружено соединение $AlBr_3 \cdot 2C_4H_8O_2$. Н. Л.

53919. Тетрагидрофуран — борин. Райс, Ливаси, Шеффер (Tetrahydrofuran—borine. Rice Bernard, Livasy Jeanette A., Schaeffer George W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2750—2751 (англ.)

Изучена растворимость диборана (I) в тетрагидрофуране (II). Обнаружено соединение $C_4H_8O \cdot BH_3$ (III), плавящееся конгруентно при ∼ —34°. Эвтектика между II и III лежит при 9 мол.% I и —117°. I практически нерастворим в III. Н. Л.

53920. Противоточное распределение колхицина и некоторых его производных. Бейли, Хоровиц, Динсмор (Countercurrent distribution of colchicine and some derivatives. Bailey S. D., Horowitz R. M., Dinsmore H. L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1953, **42**, № 9, 548—550 (англ.)

Путем применения описанного ранее метода противоточного распределения (Raymond S., Analyt. Chem., 1949, **21**, 1292) проведен анализ бинарной системы: колхицин — этиловый эфир колхицеина. Исследовано распределение смеси и отдельных компонентов колхицина, изоколхицина и этилового эфира колхицеина в несмешивающемся р-рителе: этилацетат — вода. Предложена ф-ла, позволяющая на основании найденных экспериментально коэффициентов распределения отдельных компонентов и смеси вычислять состав смеси. С. Б.

53921 Д. Политерма растворимости системы из сульфатов кальция, натрия — воды и глауберитовые породы Тянь-Шаня. Кыдынов М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН КиргССР, Фрунзе, 1956

53922 Д. К термодинамике азеотропных систем. Визер (Zur Thermodynamik azeotroper Systeme. Wieser Edmund. Diss., Graz, 1954), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 23, 18 (нем.)

53923 Д. К исследованию равновесий жидкость — твердое тело между щелочными хлоридами и сульфатами щелочно-земельных металлов. Хольдер (Contribution à l'étude des équilibres liquide — solides entre les chlorures alcalins et sulfates alcalino — terreux. Holder Jean, Thèse. Univ. Strasbourg. Sci. 1954, 102 ff.— Dactylogr.), Bibliogr. France, 1955, 144, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 162 (франц.)

53924 Д. К изучению растворимости газа в некоторых растворителях и растворах. Розенталь (Contribution à l'étude de la solubilité des gaz dans quelques solvants et solutions. Rosenthal Werner. Thèse. Ing.-doct. Strasbourg, 1954, Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thesès, 1954, № 10, 163 (франц.)

53925 Д. Эбуллиометрическое исследование системы HNO_3— H_2O. Потье (Étude ébulliométrique du systeme HNO_3— H_2O. Potier Jacqueline. Thèse Ing.-doct. Toulouse, 1954), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 163 (франц.)

См. также: Фазовые переходы 53740, 53741, 53746 53766, 53771, 53826, 53830, 53851, 54208, 55181. Термохимия 53619, 54173, 54630. Термодинамика кристаллов 53821. Равновесия 54182, 54185, 54199, 54294—54299. **Физ.-хим.** анализ систем: металлич. 53720 53751, 53800, 55178, 55179; неорганич. 54089; органич. 53703, 53931, 53957, 53994, 54019, 54024, 54038, 54070, 54088, 54100, 54137, 54685. Приборы и методы 54942—54951, 54969, 54970. Др. вопр. 53545, 53557, 54039, 54048, 54103, 54113, 54134, 54154, 54210, 55184, 55185, 55265, 56935, 56943, 56944, 56946 — 56948. 56950, 56955, 56960

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ КАТАЛИЗ

53926. Статистическая интерпретация скоростей мономолекулярных реакций. Джонстон, Уайт (Statistical interpretations of unimolecular reaction rates. Johnston Harold S., White James R.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 1969—1973 (англ.)

На основе теории Линдемана о скоростях мономолекулярных р-ций сделаны некоторые общие утверждения, касающиеся наклона и кривизны кривой зависимости константы скорости от давления. Константы скорости и их простые комбинации интерпретируются с помощью функции распределения Толмэна. При любом давлении могут быть вычислены моменты отношения константы скорости разложения к константе скорости дезактивации при столкновении. Правильность статистич. интерпретации может быть проверена при помощи неравенства Шварца для моментов. Эти моменты применены к исследованию данных для циклобутана, циклопропана, N_2O_5, NO. А. О.

53927. Изучение проблем химической кинетики с помощью ультразвука: диссоциация сульфата магния. Бис (An ultrasonic investigation of a chemical kinetics problem: the dissociation of magnesium sulfate. Bies David Alan), J. Chem Phys., 1955, **23**, № 3, 428—434 (англ.)

Равновесие $(AB) \rightleftarrows (A) + (B)$, смещающееся при распространении ультразвуковой волны в результате зависимости константы равновесия от давления, вызывает дополнительное поглощение ультразвука. Используя в качестве р-рителя смеси: вода-диоксан, характеризуемые различной диэлектрич. постоянной *D*, исследовано влияние кулоновских взаимодействий ионов в р-ре. Определены константы скоростей р-ций диссоциации $MgSO_4$ и обратной р-ции ассоциации ионов. На основании акустич. данных вычислены значения константы равновесия: при $D_1 = 67{,}0$ $K_1 = 0{,}0024$, при $D_2 = 56{,}5$ $K_2 = 0{,}00065$, из электропроводности $K_1 = 0{,}0025$ и $K_2 = 0{,}00069$. Принимая для энергии активации р-ции диссоциации 6,5 *ккал/моль* (РЖФиз, 1955, 5492) автор нашел для энергии активации р-ции ассоциации 8,5 *ккал/моль*. Количественно обработаны имеющиеся в литературе данные о поглощении звука в разбавл. р-рах $MgSO_4$. Б. К.

53928. Вычисление констант скоростей для конкурентных, последовательных реакций. Видеквист (The calculation of rate constants for competitive, consecutive reactions. Wideqvist Sigvard), Arkiv kemi, 1956, 8, № 6, 545—549 (англ.)

Предложен метод вычисления констант скоростей для системы р-ций: $A + B \rightarrow C + D$, $C + B \rightarrow E + D$. Х. Б.

53929. Определение начальной концентрации атомов кислорода химическим путем в условиях струи. Авраменко Л. И., Колесникова Р. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3, 539—541

Предлагается метод измерения конц-ии атомов O в условиях струи при давлениях 1—20 *мм* рт. ст. и т-рах ~100°. Метод основан на полном вступлении атомов O в р-цию с молекулами CO с образованием CO_2 при достаточно больших конц-иях CO. Приведены данные по измерению конц-ий атомов O, вытягиваемых из зоны высоковольтного разряда в парах воды. Р. К.

53930. Реакция водорода с бромом в нестационарном состоянии. Бриттон, Дейвидсон (Hydrogen — bromine reaction in a nonsteady state. Britton Doyle, Davidson Norman), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2461 (англ.)

Р-ция $H_2 + Br_2$ изучалась при 1000—1500° K путем быстрого разогрева смеси H_2, Br_2 и Ar в ударной волне в условиях, когда стационарная конц-ия атомов Br не устанавливается. Из скорости расходования Br_2 и вычисленной конц-ии Br определена константа скорости k р-ции $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ при 1396°, равная 10^8 *л·моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$, что вдвое меньше, значения, вычисленного экстраполяцией k, полученной при изучении медленной р-ции. Д. К.

53931. Необратимое образование метана в системе этан — этилен — водород. Денби, Сполл, Стаббс, Хиншельвуд (The irreversible formation of methane in the system ethane — ethylene — hydrogen. Danby C. J., Spall B. C., Stubbs F. J., Hinshelwood C.), Proc. Roy. Soc., 1953, 218, № 1134, 450—464 (англ.)

Необратимое образование CH_4 в системе $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$ изучалось при 630° кинетич. методами и масс-спектрометрически. CH_4 образуется как из C_2H_6 по мономолекулярной р-ции (на которую мало влияет NO), так и из C_2H_4 по бимолекулярному механизму. При образовании CH_4 из C_2H_6 в присутствии NO расходуется приблизительно две молекулы C_2H_6 на 1 молекулу CH_4. Основным источником CH_4 авторы считают р-цию $C_2H_6 \rightarrow CH_4 + CH_2$. В смеси C_2H_4-H_2 образование CH_4 идет через конденсацию C_2H_4 с последующим выделением CH_4 из полимера. Кол-ва основных продуктов р-ции на ранних стадиях пропорциональны изменению давления. А. П.

53932. Кинетика термического распада паров азотной кислоты. III. Результаты при низком давлении. Джонстон, Форинг, Уайт (Kinetics of the thermal decomposition of nitric acid vapor. III. Low pressure results. Johnston Harold S., Foering Louise, White James R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 16, 4208—4212 (англ.)

Кинетика распада HNO_3 изучалась при низких давлениях (0,5—20 *мм* рт. ст.) и т-рах 375—425° колориметрически, по кол-ву образовавшегося NO_2. Ниже 5 *мм* рт. ст. р-ция идет по 1-му порядку в течение всего опыта. Выше 5 *мм* рт. ст. требуется введение поправки на ингибирующее действие NO_2, но даже и с этой поправкой эмпирич. константы скорости 1-го порядка растут с начальной конц-ией HNO_3. В присутствии добавок Ar, CO_2, O_2, NO, NO_2 и паров H_2O эмпирич. константы скорости 1-го порядка остаются постоянными только в некоторые начальные периоды р-ции. Все добавленные газы ускоряют р-цию, но в разной степени. Зависимость константы скорости р-ции от кол-ва прибавленного газа выражается для Ar, O_2, CO_2 и NO_2 линией с отрицательной кривизной, а для H_2O и HNO_3 линией с положительной кривизной. Для NO эта зависимость почти прямая. Пары H_2O и NO влияют на систему также и химически. Авторы предполагают, что влияние H_2O, NO_2 и NO может быть объяснено образованием HNO_2, ведущей себя как реакционноспособное промежуточное в-во. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 17818. А. Р.

53933. К кинетике разложения перекиси водорода в щелочной среде. Эрдеи, Инцеди (Beiträge zur Kinetik der alkalischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Erdey L., Inczédy I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 7, № 1—2, 93—115 (нем.; рез. русс., англ.)

Кинетика щел. разложения H_2O_2 изучалась при 0—80° в фосфатном и боратном буфере в присутствии NaOH при разных pH и разной величине стеклянной поверхности. Были приняты меры для удаления адсорбируемых на стенках сосудов ионов, катализирующих разложение H_2O_2. При начальной конц-ии H_2O_2 0,025 *моль/л* зависимость скорости р-ции от pH проходит через максимум, при котором порядок р-ции равен 2 и не зависит от начальной конц-ии H_2O_2 в интервале 0,25—0,025 *моль/л*, а также от т-ры, величины поверхности и вида буферного р-ра. В р-ции всегда наблюдался начальный период увеличения скорости до постоянной величины. Энергия активации равна 20 *ккал/моль* и не зависит от величины поверхности стекла, в то время как предэкспонент зависит от нее. При pH < 12 скорость р-ции прямо пропорциональна величине поверхности стекла, а при pH > 12 пропорциональна корню квадратному из нее. При экстраполяции к нулевой поверхности скорость р-ции снижается до нуля при любом pH. Авторы предполагают, что р-ция идет через образование промежуточного комплекса состава $H_2O_2 \cdot OOH^-$, который разлагается только на стенке. А. Р.

53934. Часть I. Катализированное щелочами разложение перекисей. Часть II. Кинетика катализированного щелочами разложения перекисей. Кларк (Part I: The base catalyzed decomposition of peroxides. Part II: Kinetics of the base catalyzed decomposition of peroxides. Clark Sheldon Lewis,) Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 6, 974 (англ.)

Изопропил-*трет*-бутил-, 1-фенилэтил-*трет*-бутил- и бензил-*трет*-бутил-перекиси разлагаются при комнатной т-ре под действием этилата и метилата Na, спиртового KOH, триметиламина и пиперидина. Ди-*трет*-бутил перекись, гидроперекиси изопропилнафталина, фенилциклогексана и *n*-кумола, а также перекиси кумола и *n*-кумола в этих условиях оказываются устойчивыми. Автор предлагает механизм катализированного основаниями (A) распада перекисей, содержащих атом H при углероде, связанном с перекисной группой, по которому стадией, определяющей скорость, является р-ция: $RR_1CHOOC(CH_3)_3 + A \rightarrow RR_1COOC(CH_3)_3^- + HA^+$. Скорость разложения $C_6H_4CH_3CDOO(CH_3)_3$ (**I**) в 6 раз меньше скорости разложения $C_6H_4CH_3CHOO(CH_3)_3$ (**II**); по мнению автора, этот изотопный эффект свидетельствует в пользу предложенного механизма. Энергии активации р-ций **I**, **II** и бензил-*трет*-бутил-перекиси с пиперидином равны соответственно 15,6; 15,8 и 14 *ккал/моль*. З. М.

53935. Распад персульфата калия в присутствии *d*-маннита. Джайн (Decomposition of potassium

persulphate in presence o. *d*-mannitol. **J a i n T r i l o k C h a n d**), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 728—730 (англ.)

Изучалась кинетика термич. распада персульфата калия (I) в 0,14 *M* $HClO_4$ и в присутствии *d*-маннита (II) при 69,8°. Конц-ии: **I** 0,01—0,77 *M*; **II** 0,0001—0,11 *M*. Добавка **II** несколько снижает величину константы скорости р-ции распада, но первый порядок р-ции сохраняется, и величина константы не зависит от конц-ий **I** или **II**. Т. Г.

53936. Реакции ионов двух- и трехвалентного железа с перекисью водорода. Часть3. Реакции в присутствии α, α'-дипиридила. Б а р б, Б а к с е н д е й л, Д ж о р д ж, Х а р г р е й в (Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part 3. Reactions in the presence of α, α'-dipyridyl. **B a r b W. G., B a x e n d a l e J. H., G e o r g e P., H a r g r a v e K. R.**), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 935—946 (англ.)

Кинетика р-ции Fe^{3+} с H_2O_2 в присутствии α, α'-дипиридила (Dipy) изучалась путем калориметрич. определения конц-ии комплекса $Fe(Dipy)_3^{2+}$ по ходу р-ции. При 17° и pH4 в течение 10—20 мин. достигается максим. конц-ия $Fe(Dipy)_3^{2+}$. Скорость выделения O_2 в начале процесса падает, а к моменту завершения образования $Fe(Dipy)_3^{2+}$ достигает некоторого постоянного значения. Отношение $[Fe(Dipy)_3^{2+}]_{макс} / [Fe^{3+}]_0$ растет, приближаясь к 1, с ростом конц-ии Dipy и падением конц-ии H_2O_2. Последующее падение $[Fe(Dipy)_3^{2+}]$ связано с разрушением комплекса H_2O_2. Кол-во Dipy в р-ре в процессе р-ции убывает; в отсутствие Fe^{3+} Dipy с H_2O_2 не взаимодействует. Добавки ацетонитрила замедляют разрушение Dipy и тормозят р-цию образования $Fe(Dipy)_3^{2+}$. Это указывает на радикальный механизм основной р-ции и р-ции разрушения Dipy. Р-ция первого порядка по Fe^{3+}, порядка $^1/_2$ по H_2O_2, а по Dipy имеет первый порядок при малых и нулевой при больших конц-иях Dipy. Кол-во $Fe(Dipy)_3^{2+}$, образующегося при прибавлении Fe^{2+} в смесь находящихся в избытке Dipy и H_2O_2, падает при уменьшении отношения $[Dipy]/[H_2O_2]$. Наблюдаемые колич. зависимости могут быть объяснены в предположении, что первоначально с большой скоростью образуются активно разлагающие H_2O_2 промежуточные комплексы $Fe(Dipy)^{2+}$ и $Fe(Dipy)_2^{2+}$. Часть I и II см. Trans. Farad. Soc., 1951, **47**, 462, 591. Д. К.

53937. Кинетика окисления селенистой кислоты перекисью водорода. Х ь ю з (The kinetics of the hydrogen peroxide oxidation of selenious acid. **H u g h e s F r a n c i s J.**), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 434 (англ.)

Измерялась скорость расхода H_2SeO_3 в ее смеси с H_2O_2 при 67,7—82,3°. Разложение H_2O_2 в водн. р-рах ингибируется малыми кол-вами H_2SeO_3. Автор считает, что окисление H_2SeO_3 посредством H_2O_2 не носит радикального характера, тогда как сопровождающее его разложение H_2O_2 в H_2SeO_3, идущее по первому порядку, является, повидимому, свободнорадикальным цепным процессом. З. М.

53938. Механизм разложения хлороформа. Х о р и у т и, Т а н а б э, Т а н а к а (The mechanism of the decomposition of chloroform. **H o r i u t i J u r o, T a n a b e K o z o, T a n a k a K a z u n o r i**. 北海道大學觸媒研究所紀要, Хоккайдо дайгаку сёкубай кэнкюдзё киё, J. Res., Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1955, **3**, № 3, 147—184 (англ.)

Исследовано разложение $CHCl_3$ при соприкосновении с водн. р-рами различных конц-ий нейтральных солей (КНС) в отсутствие воздуха при т-ре 100°. При $0,1 < pH < 3,2$ скорость разложения (*V* в *моль/л/мин*) не зависит от pH и КНС и равна $5 \cdot 10^{-7}$. При $pH > 3,2$ *V* уменьшается при увеличении КНС и растет с pH, достигая $3,2 \cdot 10^{-6}$ при pH 4,0. При $pH > 4,0$ *V* растет в присутствии нейтральных солей и уменьшается с pH до $5,0 \cdot 10^{-8}$ при pH 5,2. Наклоны кривых $\lg V$ — pH на участках увеличения и уменьшения *V* приблизительно равны +1 и —1 соответственно. При $pH > 5,2$ *V* уменьшается при увеличении КНС и увеличивается с pH, а наклон кривой $\lg V$ — pH асимптотически стремится к +1. Предлагается механизм р-ции. Б. К.

53939. Некатализированное и катализированное ионами двухвалентной меди декарбоксилирование диоксивинной кислоты. П е д е р с е н (The uncatalysed and the cupric-ion catalysed decarboxylation of dihydroxytartaric acid. **P e d e r s e n K a i J u l i u s**), Acta Chem. Scand., 1955, **9**, № 10, 1640—1648 (англ.)

Кинетика декарбоксилирования (Д) диоксивинной к-ты (**I**) изучалась при 37° в р-ре HCl и в ацетатном буфере по скорости выделения CO_2, определявшейся манометрически. Декарбоксилируются одновременно **I** и ее одно- и двухзарядный анионы с константами скорости соответственно $0,041 \cdot 10^{-4}$, $4,15 \cdot 10^{-4}$ и $17,7 \cdot 10^{-4}$ сек.$^{-1}$, причем скорость Д однозарядного аниона растет с увеличением $[CH_3COO^-]$ (отличие от **I** и двухзарядного аниона). Ион Cu^{2+} катализирует р-цию, причем тем сильнее, чем меньше конц-ия $[H^+]$. Это автор объясняет тем, что декарбоксилируется комплексный ион Cu^{2+} с однозарядным ионом **I**. Д. К.

53940. Кинетическое изучение образования кислородо-глицилглицинового комплекса кобальта. Т а н ф о р д, К е р к, Т я н т о о н и (A kinetic study of the formation of the cobalt — glycylglycine — oxygen complex. **T a n f o r d C h a r l e s, K i r k D a v i d C., J r, C h a n t o o n i M i r a n K., J r**), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5325—5332 (англ.)

Кинетика образования красного комплекса (**I**) CO^{2+} с глицилглицином (ГГ) и O_2 при pH 7—8 изучалась путем спектрометрич. (520 *mμ*) определения конц-ии **I**. В отсутствие O_2 каждый ион Co^{2+} присоединяет максимум 2 глицилглицинат-иона ($ГГ^-$), причем для равновесий $Co^{2+} + ГГ^- \rightleftarrows CoГГ^+$ $\lg K = 2,73$ и $CoГГ^+ + ГГ^- \rightleftarrows Co(ГГ)_2$ $\lg K = 2,29$. Скорость р-ции $w = k[O_2] \cdot [CO]^{3/2}[OH]^{2,5}$. Авторы считают, что р-ция идет через промежуточное образование бурого комплекса $[(ГГ^-)_2 \cdot Co(OH) - O - O - Co(OH)(ГГ^-)_2]^{2-}$ (**II**), а красный комплекс образуется с потерей по крайней мере одного OH^-. При более высоких pH практически мгновенно образуется **II**, за кинетикой превращения которого в **I** наблюдали путем спектрофотометрич. определения конц-ии **II** (350 *mμ*). Р-ция идет со скоростью $d[I]/dt = (1,65 \cdot 10^{-2} + 1,5 \cdot 10^{9}[U^+])$ (**II**). Б. З.

53941. Кинетика и механизм автоокисления аскорбиновой кислоты, катализированного медью. Н о р д (Kinetics and mechanism of the copper catalysed autooxidation of ascorbic acid. **N o r d H a k o n**), Acta chem. scand1. 1955, **9**, № 3, 442—454 (англ.)

Кинетика р-ции окисления аскорбиновой к-ты (H_2A) кислородом, катализированной Cu, при 25° изучалась иодометрич. определением непрореагировавшей H_2A по ходу р-ции. Скорость р-ции увеличивается с ростом конц-ий O_2, причем тем больше, чем меньше $[H^+]$. Предложен механизм р-ции: $H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$ (1); $HA^- + Cu^{+2} \rightleftarrows HA + Cu^+$ (2); $HA \rightleftarrows A^- + H^+$ (3); $A^- + Cu^{+2} \rightleftarrows A + Cu^+$ (4); $2Cu^+ + 2H^+ + {}^1/_2 O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$ (5) или суммарно $H_2A + {}^1/_2 O_2 \rightarrow A + H_2O$, который приводит к ур-нию для скорости р-ции, хо-

рошо описывающему эксперим. данные. Для констант скоростей соответствующих элементарных стадий из опытных данных найдены значения $k_2 \simeq 7 \cdot 10^5$ *л/моль мин*, $k'_2 / k_3 \sim 1{,}3 \cdot 10^9$, $k_4/k'_3 = 330$, $K_1 = 6{,}2 \cdot 10^{-5}$, $k_1 \simeq 10^{11}$ *л/моль мин*, где k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скоростей прямых, а k'_2 и k'_3 — обратных р-ций, K_1—первая константа диссоциации H_2A. Порядок р-ции — между 0 и 1. Из кинетич. данных также вычислена доля Cu, находящаяся в стационарном состоянии в виде одновалентной меди. Эта величина хорошо согласуется с определенной спектрофотометрически. А. П.

53942. Механизм окисления органических веществ в водных растворах. I. Кинетика окисления изопропилового спирта персульфатом. Левитт, Малиновский (Mechanism of organic oxidation in aqueous solution. I. Kinetics of the persulfate oxidation of isopropyl alcohol. Levitt Leonard S., Malinowski Edmund R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4517—4521 (англ.)

Кинетика окисления изопропилового спирта (**I**) посредством $K_2S_2O_8$ в водн. фосфатно-буферных р-рах при 60 и 50°, pH 8,0 и ионной силе 0,5 изучалась путем иодометрич. определения $K_2S_2O_8$ по ходу р-ции. Р-ция первого порядка по $K_2S_2O_8$; порядок по **I** меняется от единицы до нуля при увеличении конц-ии **I**. Энергия активации 26 *ккал/моль*. Скорость р-ции подчиняется ур-нию: $-d[K_2S_2O_8]/dt = k_{(\text{макс})} A_0 [K_2S_2O_8]/(b + A_0)$ (A_0 — начальная конц-ия **I**, $k_{\text{макс}}$ — предельная константа скорости (т. е. при достаточно больших конц-иях **I**), b — эмпирич. константа). Предложен ионный механизм р-ции, подобный механизму окисления меркаптанов и сульфоокисей. См. также РЖХим, 1956, 15618. Г. К.

53943. Автоокисление диоксана. Укида, Коминами (ジオキサンの自働酸化について. 浮田純二, 小南次夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 6, 629—631 (япон.)

Полярографически изучено автоокисление диоксана в воздухе и в N_2 в присутствии бензоилперекиси, 2,6-диметилбензоилперекиси и 2,2-нитрила азоизомасляной к-ты. Во всех случаях при — 0,9 *в* наблюдалась волна восстановления гидроперекиси.

Chem. Abstrs, 1955, № 17, 11660. T. Katsurai.

53944. Полярографическое исследование кинетики окисления люцигенина. Кро (Kinetyka utleniania lucigeniny w świetle pomiarów polarograficznych. Kroh Jerzy), Roczn. chem., 1955, **29**, № 4, 1053—1060 (польск.; рез. англ., русс.)

Окисление люцигенина перекисью водорода — р-ция 1-го порядка относительно каждого реагента. При 25 и 30° р-ция обратима. Температурный коэфф. окисления равен 1,96. Х. Б.

53945. Жидкофазное окисление углеводородов в присутствии этиловой жидкости. Шимонаев Г. С., Рожков И. В., Ж. Физ. химии, 1955, **29**, № 5, 791—796

Окисление *н*-гептана, 2,2,4-триметилпентана, метилциклогексана, этилциклогексана, толуола, этилбензола и смеси октана и *н*-октенов при 100° в присутствии $Pb(C_2H_5)_4$ изучалось по поглощению O_2, образованию осадка соединений Pb и по образованию перекисей. Период индукции, предшествующий р-ции окисления углеводородов, уменьшается в ряду: парафиновые, нафтеновые, ароматические, алифатические с двойной связью. Кинетич. кривые поглощения O_2 и образование осадка соединений Pb в начальный период окисления имеют экспоненциальный характер. Между кол-вом поглощенного O_2 (или кол-вом образовавшегося осадка) y и конц-ией перекисных соединений P существует зависимость $y = k \int_0^\tau P d\tau$ (τ — время окисления). Авторы считают, что образование осадка соединений Pb является следствием взаимодействия $Pb(C_2H_5)_4$ с гидроперекисями, образующимися в процессе окисления. З. М.

53946. Кинетика самоокисления кумола и особенности добавок фенола. Толопко Д. К., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 101—103

Гидроперекиси, образующиеся при окислении кумола при 105° и скорости подачи O_2 12—15 *мл/мин*, являются единственными продуктами, обусловливающими автокаталитич. характер р-ции. Процесс окисления кумола ингибируется фенолом, причем эффективность действия фенола значительно уменьшается при введении добавки не в исходную смесь, а в уже развившуюся р-цию. При одинаковом содержании перекисей в реагирующей смеси процесс окисления тормозится тем сильнее, чем больше введено фенола и полностью прекращается при равных молярных конц-иях фенола и перекисей. Добавки анизола при окислении кумола значительно менее эффективны, чем добавки фенола, что свидетельствует, по мнению автора, о том, что химизм ингибирования фенолом заключается во взаимодействии присутствующих в системе радикалов с гидроксилом фенола с образованием малоактивного радикала C_6H_5O, неспособного к продолжению цепи. З. М.

53947. Окисление *втор*-бутанола, *втор*-гексанола и *н*-бутанола окисью хрома (6+). Антони, Чаттерджи (Oxydation von sekundärem Butanol, sekundärem Hexanol und n-Butanol durch Chrom (VI)-oxyd. Antony V., Chatterji A. C.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 110—118 (нем.)

Исследована кинетика окисления *втор*-бутанола (**I**), *втор*-гексанола (**II**) и *н*-бутанола (**III**) посредством CrO_3 при 25 и 35° при помощи иодометрич. титрования. Необходимая кислотность создавалась введением в р-р $HClO_4$. Суммарная конц-ия ионов поддерживалась постоянной (0,4 *M*) добавкой $NaClO_4$. Р-ция имеет 1-й порядок по CrO_3, **I**, **II** **III** и H^+ (при малых конц-иях к-ты). При больших конц-иях к-ты р-ция 2-го порядка по $[H^+]$. Энергия активации равна ~12 *ккал/моль*. Исследовано влияние солей Li, Rb, Cs, U, Ti, Zr, Co, Ce, Cu, Cd, Ni, Sb, Al, Mo, Pt, Mn, V, Fe, Zn, Tl, Au, Ba и Hg на кинетику р-ций. Скорость окисления **I**, **II** и **III** в присутствии солей Mn снижается на 50—60%; в случае окисления **I** и **II** в том же направлении сказывается присутствие солей Ce, а при окислении **I** также солей Cd. Установлено индуцирующее действие окисления спиртов на окисление $MnSO_4$ до MnO_2 посредством Cr(6+). Фактор индукции равен 0,44—0,47. Предложен механизм р-ции, согласно которому окисление спиртов идет путем образования промежуточного соединения, содержащего Cr^{4+}. Последнее образуется как в отсутствие, так и в присутствии $MnSO_4$. О. А.

53948. Гомогенное каталитическое гидрирование. III. Активация водорода ацетатами серебра и закиси меди в пиридине и додециламине. Райт, Уэллер, Милс (Homogeneous catalytic hydrogenation. III. Activation of hydrogen by cuprous and silver acetates in pyridin and dodecylamine. Wright Leon, Weller Sol, Mills G. A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1060—1064 (англ.)

Исследована кинетика восстановления газообразным водородом CH_3COOAg (**I**) и $(CH_3COO)_2Cu$ (**II**) в р-рах пиридина (**III**) и додециламина (**IV**) при 78—

100°. Восстановление I подчиняется кинетич. ур-нию 1-го порядка в отношении конц-ии I и давления H_2, энергия активации р-ции в р-ре III равна 14,4 *ккал/моль* (65—78°). В H_2O и CH_3COOH восстановления I не наблюдалось; р-р AgCl в III не поглощает H_2. Восстановление II протекает с образованием CH_3COOCu (V) и является автокаталитич. процессом с индукционным периодом, исчезающим при содержании в исходном р-ре существенных кол-в V. При постоянном давлении H_2 начальная скорость пропорциональна начальной конц-ии V, скорость процесса в целом пропорциональна конц-ии V и давлению H_2. Обмен D_2— H_2 с донорами водорода в присутствии V р-рах. III и IV протекает аналогично обмену в р-ре V в хинолине (Часть II, РЖХим, 1955, 54660). В р-рах I обмена не происходит. Р-ция I с D_2 протекает на 30% медленнее, чем с H_2. Эбулиоскопич. измерениями установлено, что I и V в р-рах III в основном находятся в виде мономеров. И. М.

53949. **Разделение относительно свободной энергии активации на три основных составляющих фактора и связь этих факторов со структурой. Тафт** (The separation of relative free energies of activation to three basic contributing factors and the relationship of these to structure. Taft Robert W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 18, 4534—4537 (англ.)

Кинетические данные по гидролизу эфиров типа R_1COOR_2 и этерификации к-т R_1COOH использованы для вычисления изменений в свободной энергии активации, обязанных изменениям стерич. напряжений ($\Delta\Delta E^{\neq}_{R}$) и изменениям в кинетич. энергии движения ($RT \ln \Pi Q$) при переходе от $R_1 = H$ к различным алифатич. группам. Вычисления произведены по ф-лам $\Delta\Delta S^{\neq} = R \ln \Pi Q$ (1) и $\Delta\Delta H^{\neq} = \Delta\Delta E^{\neq}_{R} + \Delta\Delta E^{\neq}_{e}$ (2) (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3120). При переходе от $R_1 = H$ к $R_1 = CH_3$, C_2H_5 и т. д. значения $RT \ln \Pi Q$ несколько возрастают, стремясь к предельному значению 2,5 *ккал / моль*. Это объясняется тем, что основные потери во внутреннем движении обязаны группе, тесно связанной с реакционным центром. Значения $\Delta\Delta E^{\neq}_{R}$ возрастают в большей степени, чем $RT \ln \Pi Q$ с ростом числа атомов C и разветвленностью цепи. Для малоразветвленных R_1, включая *изо*-C_4H_9 и $C_6H_5CH_2CH_2$, $\Delta\Delta E^{\neq}_{R} = 0$ при $RT \ln \Pi Q = 2{,}8$ и 2,2. Это указывает на то, что стерич. препятствия внутреннему движению являются необходимым, но недостаточным условием для существования стерич. напряжений. Сформулировано правило (напряжение — энтропия; принцип SE), согласно которому $RT \ln \Pi Q$ возрастает при введении заместителя, обладающе о большим колвом внутренних степеней свободы и сильнее отталкивающегося от функционального центра в процессе активации, чем замещаемая группа. Принцип SE применен к различным частным вопросам. И. М.

53950. **Электронная структура и скорость реакций производных пиридина. Сообщение II. Симонетта, Фавини** (Struttura elettronica e velocità di reazione in derivati della piridina.— Nota II. Simonetta Massimo, Favini Giorgio), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 9—10, 1025—1028 (итал.)

Изучена скорость р-ции омыления посредством NaOH ацетатов бензилового спирта, а также *п*-OCH_3-, *м*-OCH_3-, *о*-OCH_3-, *м*-NO_2-,*п*-NO_2- и *о*-NO_2-бензиловых спиртов в 0,005 н. р-рах в смеси вода-диоксан 5 : 1 (по объему) при 10—20°. Р-ции омыления протекают по 2-му порядку с энергией активации 10,1—12,5 *ккал/моль*. Константа Гамметта равна ~0,24. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 3445. В. Щ.

53951. **Катализ ионами металлов при гидролизе шиффовых оснований. Эйххорн, Бейлар** (Metal ion catalysis in the hydrolysis of Schiff bases. Eichhorn Gunther L., Bailar John C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 12, 2905—2907 (англ.)

При взаимодействии *бис*-тиофенальэтилендиамина (I) (основание Шиффа) с $CuSO_4$ (1 : 1 или 1 : 2) происходит образование комплексного соединения синего цвета, быстро превращающегося в фиолетовый Cu-комплекс этилендиамина по закону р-ции 1-го порядка (спектрофотометрич. исследование при λ 425 и λ 680 *мμ*). Так как I очень медленно гидролизуется в этих условиях, то полученные результаты указывают на каталитич. действие координационно-связанного атома Cu. Х. Б.

53952. **Катализ ионами металлов реакции гидролиза основания Шиффа. Эйххорн, Трактенберг** (Catalysis of Schiff base hydrolysis by metal ions. Eichhorn Gunther L., Trachtenberg Isaac M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5183—5185 (англ.)

Исследована кинетика гидролиза *бис*-(2-тиофеналь)-этилендиамина (основание Шиффа) в присутствии катализаторов — ионов Cu^{2+} и Ni^{2+}. Скорость р-ции регистрировалась по изменению поглощения при 425 или 620 *мμ*. Кинетика описывается ур-нием первого порядка. Константа скорости р-ции, катализируемой Ni(2+), больше, чем в случае Cu(2+). Энергия активации E равна соответственно 11,3 и 12,5 *ккал/моль*, энтропия активации равна —34,7 и —30,0 энтр. ед. Полученные результаты находятся в согласии с предположением, что реакционная способность оснований Шиффа вызвана ослаблением связи C-N за счет образования связи M — N (см. пред. реф). Меньшее значение E для Cu(2+) авторы объясняют большой энергией связи Cu — C. Несоответствие относительной каталитич. активности Cu(2+) и Ni(2+) значениям E обусловлено влиянием энтропии активации. Высказано предположение, что отрицательные значения последней обусловлены сильным взаимодействием между двойной связью и молекулами воды. В. С.

53953. **Кинетика альдолизации (ацетальдегида). Брош, Жибер** (Cinétique de l'aldolisation (acétaldéhyde). Broche André, Gibert René), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 131—135 (франц.)

Кинетика альдолизации ацетальдегида в щел. р-рах изучалась дилатометрически при 11°. Предложен механизм процесса: AH (альдегид) + $H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$ (1); $AH + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O$ (2); $AH + A^- \rightarrow HAA^-$; $HAA^- + H_2O \rightarrow (HA)_2 + OH^-$, из которого следует наблюдаемая на опыте линейная зависимость z^2 / v_0 от z при постоянной конц-ии щелочи (z — начальная конц-ия альдегида, v_0 — начальная скорость р-ции). Для констант скоростей р-ций (1) и (2) найдено $k_1 = 0{,}018$ *мин*$^{-1}$, $k_2 = 0{,}74$ моль$^{-1}$ мин$^{-1}$. Д. К.

53954. **Разложение трихлоруксусной кислоты и ее раствора в глицерине. Кларк** (The decomposition of trichloroacetic acid alone and in glycerol. Clark Louis Watts), J. Amer. Chem. Soc., **77**, № 11, 3130—3131 (англ.)

Константа скорости разложения трихлоруксусной к-ты (κ) в отсутствие р-рителя с увеличением т-ры от 156,4 до 166,6° увеличивается от 1,12 до $6{,}7 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$; энергия активации $E = 60{,}7$ *ккал / моль*. В 95%-ном глицерине при 109—114,9° κ 1,53—$3{,}6 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$, $E = 41{,}7$ *ккал / моль*; в 50%-ном водн. глицерине при 109° κ $2{,}59 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$. Полученные значения констант подтверждают, по мнению автора, предложенный ранее (Hall G. A., Jr, Verhoek, J. Amer. Chem. Soc, 1947, **69**, 613) ионный механизм р-ции. З. М.

53955. Ингибирование эфирами алкилирования фенола. Кинетическое доказательство образования фенольно-эфирных комплексов. Харт, Кассис, Бордо (Inhibition of phenol alkylations by ethers. Kinetic Evidence for phenol-ether complexes. Hart Harold, Cassis Frank A., Bordeaux John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 6, 1639—1641 (англ.)

Р-ция алкилирования ядра фенола (I) *трет*-C_4H_9Cl ингибируется диоксаном (II), причем торможение пропорционально конц-ии II. Авторы объясняют ингибирование образованием фенольно-эфирных комплексов по механизму $C_6H_5OH + OCH_2CH_2OCH_2CH_2 \rightleftarrows$

$$\rightleftarrows C_6H_5OH... OCH_2CH_2OCH_2C_6H_5OH... OCH_2CH_2-$$

$$OCH_2CH_2 + HOC_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5OH... OCH_2CH_2OCH_2CH_2...$$

$...HOC_6H_5$ (пунктиром обозначена водородная связь). Аналогичное объяснение предлагается для ингибирования тетрагидропираном (III) с учетом, что в этом случае комплекс должен включать компоненты в отношении 1 : 1, так как III в отличие от II содержит лишь один атом O. Поскольку I, связанный в комплекс, не принимает участия в алкилировании, сделан вывод, что OH в I играет важную роль при алкилировании, повидимому, сольватируя галоид в галоидалкиле. Г. К.

53956. Реакции органических галоидопроизводных с натрийорганическими комплексами в растворе. Моранц, Уорхерст (The reactions of organic halides with organosodium complexes in solution. Morantz D. J., Warhurst E.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 10, 1375—1386 (англ.)

Кинетика р-ции окрашенных комплексов присоединения Na к органич. в-вам [флюорен (I), тетрафенилэтилен (II) антрацен (III), α-нафтонитрил (IV), нафталин (V), бензофенон (VI)] с разными галоидопроизводными (метилиодид, этилбромид, бромбензол, бензоилхлорид, аллилхлорид, *н*-пропилхлорид, изопропилхлорид, *трет*-бутилхлорид, хлорбензол, *п*-хлоранизол, фторбензол) в диоксане при комнатной т-ре изучалась колориметрически. Комплексы приготовлялись путем взаимодействия избытка органич. в-ва с пленкой Na. Показано, что во всех случаях получаются мононатриевые комплексы в виде ионных пар, за исключением натрийтетрафенилэтилена, который, повидимому, является динатриевым комплексом в форме недиссоциированных ионов. Р-ция следует бимолекулярному закону. По реакционной способности комплексы располагаются в ряд I < IV < VI < II < III < V. При добавлении толуола к диоксану и при увеличении конц-ии этилбромида скорость р-ции уменьшается, в то время как увеличение конц-ии метилиодида не влияет на скорость р-ции. Авторы предполагают, что первой стадией р-ции является перенос электрона с образованием соли Na и радикала; получающийся радикал исчезает, присоединяясь к исходной молекуле комплекса. А. Р.

53957. Границы воспламенения смеси: пары бензола—воздух при повышенном давлении. Гайер, Гайер, Франк (Die Zündgrenzen von Benzoldampf/Luft-Gemischen unter erhöhtem Druck. Guyer A., Guyer P., Frank H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 2, 505—508 (нем.)

На пространственной *p* — *T*-диаграмме представлена область воспламенения смеси паров бензола с воздухом, определенная экспериментально в интервале т-р 20—400° и давлений 1—100 *ат*. Приведена схема аппаратуры, использованной при исследовании. Ю. З.

53958. Исследование скорости сгорания. I. Измерение распределения температуры в горящем слое жидкости. Хилденбрандт, Уиттаке, Юстон (Burning rate studies. I. Measurement of the temperature distribution in burning liquid strands. Hildenbrand D. L., Whittaker A. G., Euston C. B.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 12, 1130—1133 (англ.)

Распределение т-ры в горящем слое жидкости изучалось с помощью термопары из Pt-Pt-Rh диам. 0,0075 *мм*, приготовленной из волластоновой нити сваркой микроманипулятором. Расстояние термопары относительно поверхности жидкости регистрируется высокоскоростной кинокамерой через окна бомбы, заполненной N_2 под давлением, в которой помещена трубка с горящей жидкостью. Измерения, проведенные для стехиометрич. смесей: 2-нитропропан-95%-ная азотная к-та (I); тринитрат метилтриметилолметан (85%)-триацетин (триацетилглицерин) (II); этилнитрата (III),— показывают вначале экспоненциальное повышение т-ры на ~100—300° на протяжении 0,1—0,3 *мм*; затем медленный рост т-ры на 20—50° на протяжении 0,3—1 *мм*, относящиеся к зоне подогрева жидкости и ее поверхности; и, наконец, резкий скачок т-ры на 1000°, после разрыва жидкой пленки на термопаре, с регистрацией воспламенения в газовой фазе. Для I в зоне подогрева обнаружена значительная турбулентность, указывающая на интенсивные экзотермич. р-ции в жидкой фазе, с образованием значительных температурных градиентов. Если пренебречь скоростью р-ций в жидкой фазе для II и III, то распределение т-ры может быть описано ур-нием, выведенным ранее (РЖХим, 1953, 2846), основанным на подогреве жидкой фазы от пламени теплопроводностью и радиацией. А. С.

53959. Детонация газов. VI. Волна разрежения. Кистяковский, Кидд (Gaseous detonations. VI. The rarefaction wave. Kistiakowsky G. B., Kydd P. H.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 2, 271—274 (англ.)

Определены плотность ρ в сечении волны разрежения при детонации газов с помощью спектра поглощения рентгеновских лучей в стальной трубе диам. 100 и длиной 1330 *мм* при воспламенении смеси $Ar + O_2 + C_2H_2$ искрой, а также скорость и устойчивость детонационной волны методом ионизационных промежутков. Эксперим. данные по зависимости ρ от времени близко совпадают с теоретическими, ρ в волне разрежения уменьшаются приблизительно через 0,5 пути волны до постоянного значения. Часть V см. J. Chem. Phys., 1952, 20, 994. А. Б.

53960. Некоторые наблюдения над детонацией в смесях окиси углерода с кислородом. Вагнер (Einige Beobachtungen an Kohlenoxyd-Sauerstoff-Detonation. Wagner H. Gg.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 10, 906—909 (нем.)

Интервал между фронтом ударной волны и фронтом р-ции в детонационной волне в смесях CO-O_2 определялся на фотографич. регистрациях с вращающимся барабаном. В смесях $CO + 1/2\ O_2 +$ 2,5% H_2 этот интервал ≈8—10 *мм*, а в менее стабильных детонационных волнах 14—18 *мм*. С увеличением конц-ии H_2 и H_2O интервал сокращается до нуля. Разрыв между фронтами ударной волны и р-ции наблюдается только вблизи пределов детонации. По колебаниям интенсивности свечения оцениваются амплитуды колебаний давления в спиновой детонации — 4% от давления за фронтом детонационной волны. А. С.

53961. Спектроскопическое изучение пламен низкого давления. Пеннер, Гилберт, Уибер (Spectroscopic studies of low-pressure combustion flames. Penner S. S., Gilbert M., Weber D.), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 35—37 (англ.)

С помощью ИК-спектрометра исследован спектр испускания пропан-кислородного пламени $C_3H_8 + O_2$ при давл. 5 *мм* рт. ст. Выполнен полный анализ вращательной структуры Q_1-, Q_2-, P_1-, P_2- и R_2-ветвей колебательного перехода (0,0) системы полос электронного перехода $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ радикала OH. По распределению интенсивностей определена вращательная т-ра. Т-ра низших вращательных уровней (~до К-11) верхнего электронного уровня ниже адиабатич. т-ры пламени (2500° К); т-ра более высоких вращательных состояний аномально высока (5500—8000° К). Возможно, что эти аномалии связаны с неправильной интерпретацией эксперим. данных. Предварительный анализ спектра радикала CH приводит к нормальному распределению вращательных интенсивностей. Р. В.

53962. **Мгновенное измерение температур светящегося пламени.** Монно (Contribution à la mesure instantanée des températures des flammes éclairantes. Monnot G.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1954, 9, № 11, 587—613 (франц.)

Для мгновенного измерения т-р светящихся пламен в горелках тяжелого жидкого топлива применен монохроматич. пирометр с фотоэлементом и осциллографом. Приведены осциллограммы, показывающие, что максим. т-ра (~1600°) соответствует максим. расходу топлива; т-ра вблизи горелки не зависит от расхода топлива; использование для распыла вместо сжатого воздуха пара снижает т-ру пламени на 10—20°. Колебания т-р (100—150°) уменьшаются с удалением от горелки. А. Ф

53963. **Механизм поверхностного окисления меди.** Матиаш (Mechanismus der oberflächenoxydation von Kupfer. Matyáš Miloš), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 2, 214—223 (нем.; рез. русс.). Českosl. časop. fys., 1954, 4, № 6, 653—660 (чеш.)

Показано, что скорость поверхностного окисления Cu в чистом O_2 при 300—550° и давлении O_2 (P_{O_2}) > > 50 *мм* рт. ст. не зависит от K_{O_2} и возрастает при повышении т-ры. Кол-во связанного O_2 (ΔW), отнесенное к 1 *см*² поверхности Cu, равно $(\Delta W)^2 = P_2 t$, где t — длительность окисления, и $K_2 = K_{O_2} \exp[-QRT]$. В интервале т-р 300—550° энергия активации $Q = 19,6$ *ккал/моль*, выше 600° Q имеет более высокое значение. Электронографически показано, что ниже 250° на поверхности Cu образуется Cu_2O, при 300—600° окисный слой состоит из Cu_2O и CuO_n, где $1/2 < n < 1$, выше 600° — из CuO. Предложен механизм процесса поверхностного окисления Cu, построенный с использованием теории Мотта. А. Р.

53964. **О некоторых итогах и перспективах в области гетерогенно-гомогенного катализа.** Поляков М. В. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР. 1955, 368—373

На основании собственных результатов автора и литературных данных сделан вывод об обязательности гетерогенно-гомогенного катализа как в случае газовых р-ций, считавшихся до настоящего времени чисто гомогенными, так и в условиях обычного катализа. О. К.

53965. **Роль поверхностной подвижности атомов в процессах приготовления и старения катализаторов.** Шехтер А. Б., Третьяков И. И. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 349—374

Доклад на Всесоюзном совещании по гетерог. катализу в январе 1953 г. Излагаются результаты авторов по изучению изменений структуры и каталитич. активности ZnO при нагревании, по электронномикроскопич. (ЭМ) изучению рекристаллизации тонких слоев Ag, Au (Докл. АН, 1949, **68**, 1069) и по изменениям структуры поверхности массивных Pt и Pd при проведении на них окисления H_2 (РЖХим, 1954, 19613). В настоящей работе приведены составленные по ЭМ снимкам функции распределения частиц в нагревавшемся слое Ag, свидетельствующие о значительной рекристаллизации Ag при 230°; рекристаллизация окислов (CuO, NiO, PbO) наступает при более высоких т-рах (500—600°) и сильно зависит от природы носителя (на ZnO и асбесте в слоях CuO образуются куб. кристаллы с размерами 0,3—0,5 μ, на пленках SiO_2 — асимметричные кристаллы с максим. диам. 1,5—2 μ). Впервые на ЭМ снимках засняты последовательные этапы рекристаллизации частиц слоя Ag, нанесенного на ZnO, путем «поедания» через двухмерный пар, а также путем «скольжения» целых кристаллов по поверхности ZnO. ЭМ методом показана разработка («каталитич. коррозия») поверхности Pt при окислении NH_3 и уменьшение этой разработки при добавках Rh к Pt, а также наличие каталитич. коррозии Cu при эндотермич. р-ции разложения NH_3. Показаны различия в разработке различных кристаллографич. граней монокристалла Cu при окислении H_2. См. также РЖХим, 1954, 19614. А. Ш.

53966. **Восстановление окислов железа газами. Кинетическое уравнение восстановления закиси железа водородом.** Кондаков В. В., Чуханов З. Ф. Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 4, 697—700

Используя предположение о первом порядке р-ции $FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O$, кинетич. области реагирования и стационарном режиме, выведено интегральное кинетич. ур-ние: $x/C_0 = \{1 - \exp[-k'_1 (g/w_z)(1 + k_p)]\} / (1 + k_p)$, где x — конц-ия водяного пара, C_0 — начальная конц-ия H_2, k'_1 — константа скорости прямой р-ции, g — вес реагирующих частиц, w_z — скорость газового потока, проходящего через слой, k_p — константа равновесия. Для расчета k'_1 (и константы скорости обратной р-ции по известной k_p) использованы эксперим. данные по кинетике восстановления железной руды с отбором твердых частиц из слоя для анализа (см. также РЖХим, 1954, 13629). Разработанная методика позволяет изучать кинетич. характеристики многих гетерог. р-ций: газ — твердое тело. О. К.

53967. **Кинетика реакции между Cr_2O_3 и KBr.** Талпаде, Санджана (Kinetics of reaction between chromium sesquioxide and potassium bromate. Talpade C. R., Sanjana N. R.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 4, 305—308 (англ.)

53968. **Реакции в твердых средах при высоких температурах. Исследование кинетики взаимодействия сульфата кальция с кремнеземом.** Чисмару (Reacţii în medii solide la temperaturi înalte. Studiul cineticii reacţiei sulfatului de calciu cu bioxidul de siliciu. Cismaru D.), Studii şi cercetări fiz., 1955, 6, № 3, 435—450 (рум.; рез. русс., франц.)

Исследована кинетика р-ции $CaSO_4$ с SiO_2 при 950—1150°, при соотношениях $CaSO_4 : SiO_2$, равных 1 : 1 или 1 : 2. Изучено влияние 5%-ной добавки (по отношению к $CaSO_4$) минерализующего в-ва — NaCl образующего с $CaSO_4$ и SiO_2 легкоплавкие смеси. Константа скорости р-ции определялась двумя методами: по Яндеру (Z. an. allg. Chem. 1927, **163**, № 1, 30) и по Гинстлингу (Ж. прикл. химии 1950, **23**, 1949; 1952, **25**, 4). А. Ш.

53969. **Физическая химия. Структура алюми-силикатных катализаторов.** Кондзуми, Кавагути (物理化學．シリカーアルミナ觸媒の構造・小泉正夫，川口信一），化學，Кагаку Chemistry Kyoto), 1955, **10**, № 12, 2—5 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 26 назв. А. Ш.

5*

53970. Активные контакты. Рогинский С. З. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 29—71

Доклад на Всесоюзном совещании по гетерог. катализу в январе 1953 г. С включением ряда новых данных излагаются опубликованные работы по неоднородности и изучению природы активных поверхностей, по реальности активных центров, по классификации добавок, вводимых в катализаторы (Докл. АН СССР, 1952, **87**, 1013; Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд. АН СССР, 1948). Заново рассмотрены вопросы о типовых стадиях приготовления катализаторов (с дифференциацией значения свободной энергии р-ции пересыщения для каждой из стадий) и о влиянии пересыщения на свойства конечного контакта. Утверждается, что в основе параллелизма между вариацией параметров кристаллич. решетки катализаторов и их каталитич. активностью, наблюдавшейся некоторыми авторами, лежит образование твердых р-ров, являющееся причиной изменения каталитич. свойств контакта. Рассмотрен возможный механизм изменения структуры контактов, а также их активации катализируемой р-цией. С. Р.

53971. Механизм катализа по изотопным данным. Рогинский С. З. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 72—85

Доклад на Всесоюзном совещании по гетерог. катализу в январе 1953 г. Анализируются литературные данные и работы автора по применению изотопов в каталитич. исследованиях. Из полученных с помощью радиоброма и O_2^{18} результатов делается вывод о необязательности переноса атомов катализатора при окислении и галогенировании. Данные по изотопному составу продуктов дейтерообмена углеводородов указывают на образование на поверхности катализаторов лабильных высокоактивных форм; из них автор считает особо важными для катализа заряженные молекулы типа радикал-ионов, наличие которых делает вероятными цепные процессы в катализе. Результаты изучения с помощью C^{14} и дейтерия механизма синтинового процесса на металлич. Fe-катализаторах указывают на наличие полимеризационных поверхностных цепей. Вкратце рассмотрены работы по применению изотопов к исследованию механизма каталитич. окисления углеводородов и к изучению катализаторов. См. также Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1940, 17. С. Р.

53972. Влияние поверхности на гомогенные цепные реакции и возможность гетерогенных цепных процессов. Семенов Н. Н., Воеводский В. В. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М. Госхимиздат, 1955, 233—255

Доклад на Всесоюзном совещании по гетерог. катализу в январе 1953. Излагаются взгляды авторов на протекание цепных процессов с возможностью не только обрыва, но и зарождения цепей на стенках с последующим выходом их в объем. Рассматривается роль адсорбированных на стенке радикалов в протекании каталитич. р-ций, и, в частности, цепных р-ций, целиком сосредоточенных на стенке. По мнению авторов, существенную роль в облегчении объемной р-ции (понижении энергии активации) играют существующие на поверхности катализатора свободные валентности. Указывается, что эксперим. данные по кинетике гидрирования C_2H_4 на MoO_3, гидрирования диенов на металлич. катализаторах и хлорирования C_2H_6 на $ZnCl_2$ хорошо согласуются с предположением о цепном характере этих р-ций. См. также РЖХим, 1956, 6450. А. Ш.

53973. Расчет скоростей газовых химических реакций, протекающих в потоке. Панченков Г. М. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 291—317; Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, вып. 174, 53—74

Доклад на Всесоюзном совещании по гетерог. катализу в январе 1953 г. (Ж. физ. химии, 1952, **26**, 454). В. Т.

53974. Дискуссия [на Всесоюзном совещании по гетерогенному катализу]. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955; 113—157, 204—212, 318—348, 382—392

Стр. 113—157 к РЖХим, 1956, 28532, 32010, 32013, 35394. Стр. 204—212 к РЖХим, 1956, 32011, 32012, 32014, 35399. Стр. 318—348 к РЖХим, 1956, 28531, 28532, 32010, 32013, 35394, 35415. Стр. 382—392 к РЖХим, 1956, 28547.

53975. О различных методах приготовления активной окиси алюминия. Кучинский, Вожничек (O modyfikacjach preparatywnych glinozelu pewnego typu. Kuczyński Wieńczesław, Wożniczek Henryk), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 192—200 (польск.; рез. англ., русс.)

Образцы Al_2O_3, полученные осаждением из р-ров $Al_2(SO_4)_3$ стехиометрич. кол-вами NH_4OH в р-рах различных конц-ий (8,4—21,4%), отличаются по структурам и по активностям. Наибольшей твердостью и наиболее компактной структурой, а также наибольшей активностью (определенной по теплотам смачивания водой или C_6H_6) обладает препарат Al_2O_3, полученный при наиболее низкой конц-ии NH_4OH (8,4%). О. П.

53976. Свойства гидроокиси магния как катализатора и носителя в окислительно-восстановительных системах. Краузе, Рособхович, Пшиленцкая (O własnościach katalitycznych i nosnikowych wodorotlenku magnezu w układach redukcyjnooksydacyjnych. Krause Alfons, Rosochowicz Jerzy, Przyłęcka Krystyna), Roczn. chem., 1954, **28**, № 3, 329—336 (польск.; рез. нем.)

53977. Катализаторы из глин. Шерблум (Något om leror som kontaktkatalysatorer. Skärblom Karl-Ivar), Geol. förening i Stockholm förhandl., 1954, **76**, № 1, 89—93 (швед.)

Рассматривается применение природных отбельных глин и синтетич. силикатов в качестве катализаторов процессов переработки нефти и обсуждаются различные возможные механизмы этих процессов. К. Г.

53978. Об избирательности действия катализаторов, приготовленных из закиси никеля, обработанной парами воды под давлением. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Борунова Н. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 128—130

Показано, что восстановленные после предварительной обработки в течение 5 час. парами H_2O при давл. 100 *атм* и т-ре 300—350° NiO-катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 или MgO, неактивны при гидрировании ароматич. связи при атмосферном давлении, но активны в р-циях гидрирования этиленовой и карбонильной связей. Катализатор, обработанный смесью паров H_2O при 100 *атм* и H_2 при 700 *атм*, активен при р-ции гидрирования C_6H_6 при 100 *атм*. Отмечена возможность регулировать активность и избирательность действия катализаторов, варьируя условия старения NiO на носителе при обработке парами воды. С. К.

53979. Влияние состава и условий приготовления сплавов никеля с алюминием на свойства получаемого из них скелетного катализатора. Столяров Е. А., Тодес О. М., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 23—27

Изучена связь между т-рой приготовления (*T*) сплавов Ni с Al различного состава, их структурой и качеством скелетных Ni-катализаторов (К), получаемых из этих сплавов путем выщелачивания. Сплавы с ~30%

Ni при $T \sim 1800°$ более однородны по структуре, чем при $T \sim 1500°$, а К, полученные из них, имеют предельно малое содержание Al и повышенную каталитич. активность в р-ции гидрирования стирола. Сплавы с ~50% Ni, полученные при $T \sim 1800°$, мало отличаются по структуре и свойствам от сплавов, полученных при $T \sim 1500°$, но обладают способностью к самопроизвольному рассыпанию в мелкий порошок при хранении. По мнению авторов, малое изменение с повышением T свойств сплавов, содержащих ~50% Ni, а также полученных из них К объясняется значительным содержанием в этих сплавах соединений NiAl и Ni_3Al, отличающихся высокой т-рой плавления и трудно выщелачиваемых. М. С.

53980. Каталитическая активность серебряного катализатора, полученного методом активированной адсорбции. Майдановская Л. Г., Кайгородов Л. А., Колосов А. С., Уч. зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 67—78

Нанесенные на силикагель Ag-катализаторы (К) с различным содержанием Ag приготовлялись двумя способами: 1) адсорбцией Ag из р-ра $AgNO_3$ на силикагеле после предварительной активированной адсорбции на нем H_2 при 600° и 2) смачиванием силикагеля р-ром $AgNO_3$ с последующим выпариванием р-ра, прокаливанием К при 600° и восстановлением в H_2. По отношению к р-ции окисления CH_3OH К, приготовленные по способу 1 ($К_1$), значительно превосходят по уд. активности К, приготовленные по способу 2 ($К_2$), что авторы объясняют более равномерным распределением Ag в мелкодисперсном состоянии в $К_1$. Обнаружено резкое падение уд. активности К с ростом содержания Ag, указывающее, по мнению авторов, на то, что активные центры К для изученной р-ции состоят из единичных атомов Ag. М. С.

53981. Изучение зависимости разложения муравьиной кислоты от текстуры катализатора. Кутре-де-Прадель, Имелик (Étude de la décomposition de l'acide formique en fonction de la texture des catalyseurs. Coutray de Pradel, m-lle, Imelik Boris), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 122—124 (франц.)

При 250 и 300° исследовалось разложение НСООН на различных гелях SiO_2, поверхность (S) которых варьировала от 800 до 57 $м^2/г$, а средний радиус пор η от 10 до 115 А. Найдено, что SiO_2-гели при 250°, как правило, оказывают дегидратирующее действие, а при 300° слабо катализируют также дегидрогенизацию НСООН. Избирательность каталитич. действия не зависит от радиуса пор при n 10—120А. Уд. каталитич. активность возрастает с увеличением r, что, по мнению авторов, связано с недоступностью части поверхности микропор для реагирующих в-в. В. В.

53982. Термическая активация и дезактивация платиновой черни при разложении перекиси водорода. Стрельникова Ж. В., Лопаткин А. А., Лебедев В. П., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № **1**, 196—201

Изучено влияние т-ры прокаливания от 100 до 700° в O_2 при давлении O_2 0,5 *мм* рт. ст. на каталитич. активность Pt-черни по отношению к разложению H_2O_2 (0,05 н. р-р) при 20°. Обнаружены резкие максимумы активности при 160, 220, 250 и 500° и менее резкие при 340, 600 и 640°, минимумы при 120, 180, 230, 320, 480, 520 и 620° и общий спад активности при 250—500° и 640—700°. Каталитич. активность Pt, прокаленной при 700°, в 46 раз меньше исходной. Полученные данные истолковываются с точки зрения теории активных ансамблей (Кобозев Н. И., Ж. физ. химии, 1939, **13**, 1). О. К.

53983. Исследование углеводородного состава некоторых продуктов превращения изопропилциклогексана на синтетическом алюмосиликате. Халилов А. Х., Мехтиев С. Д., Рзаева С. З., Изв. АН АзербССР, 1955, № 10, 29—32 (рез. азерб.)

Р-цию проводили при атмосферном давлении и при давл. 22,5—24.5 *ат*; продукты превращения, после дегидрогенизации над Pt-катализатором и очистки, разделяли на фракции 130—135° и 135—140°. Методом спектров комб. расс. света показано, что исследованные фракции представляют собой смеси 1,1,3—1,3,5-триметилциклогексанов и парафинов с девятью углеродными атомами в молекуле. Относительно большое кол-во первых двух соединений, по мнению авторов, указывает на то, что алюмосиликатный катализатор, наряду с крекирующим, обладает и изомеризующим действием на полиметиленовые углеводороды. В. В.

53984. Контактная дегидратация циклогексанола. Кохлёфль К., Бажант В., Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 101—106

См. РЖХим, 1956, 35411.

53985. Изучение катализатора окись никеля — кизельгур. I. Зависимость адсорбционной способности и каталитической активности от состава. Кавагути, Кихара (Study of nickel oxide-kieselguhr catalyst. I. Adsorptive capacity and catalytic activity as functions of the composition. Kawaguchi Shinihci, Kihara Hirozi), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 202—210 (англ.)

Изучены адсорбции NH_3, *н*-бутана и пропилена и полимеризация пропилена при 0° и постоянном давлении (< 1 *атм*) на катализаторах NiO — кизельгур (К) разного состава. Кол-во адсорбированного пропилена и начальная скорость полимеризации определялись экстраполяцией кривых давление — время к нулевому моменту времени. Кол-во (v_e) адсорбированного на К NH_3, *н*-C_4H_{10} или C_3H_6, избыточное по сравнению со среднеарифметич., вычисленным из адсорбции на чистых NiO и кизельгуре, зависит от весовой доли NiO в К (x) по ур-нию: $v_e = kx(1-x)$ с максимумом адсорбции при $x = 0{,}5$. Начальная скорость полимеризации зависит от x по ур-нию: $R_0 = k_0' x(1-x)(a-x)$. В этих ур-ниях k, R_0 и a — константы. Чистые NiO и кизельгур не обладают каталитич. активностью. О. К.

53986. Каталитическая полимеризация низших олефинов. Кондзуми. Часть I. Исследование различных катализаторов. Кондзуми, Нисимото, Ханаока, Хида, Иваи, Нисияма, Аидзава. Часть II. Анализ продуктов полимеризации. Кондзуми, Ватанабэ, Тага. Часть III. Кинетическое исследование. Кондзуми, Тага, Нисияма (Catalytic polymerization of lower olefines. Koizumi Masao. Part I. Investigation of the various catalysts. Koizumi Masao, Nishimoto Hideo, Hanaoka Masakazu, Hida Hiroyuki, Iwai Hideo, Nishiyama Toshio, Aizawa Yoshihiko. Part II. Analysis of the polymerization products. Koizumi Masao, Watanabe Ai, Taga Minahiro. Part III. Kinetic studies. Koizumi Masao, Taga Minahiro, Nishiyama Toshio), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 1, 1; 2—13; 14—23; 24—42 (англ.)

Краткое введение к серии работ, посвященных изучению каталитич. свойств металлич. и окисных контактов, нанесенных на носители, при полимеризации олефинов, и, в частности, выяснению причин повышения каталитич. активности Ni при нанесении его на кизельгур.

I. При р-циях полимеризации этилена, пропилена и бутиленов при 0—175° манометрически в статич. системе изучалась каталитич. активность восстановленного Ni, Pt-черни, NiO, CoO, CuO и Fe_2O_3 в чистом виде или нанесенных на кизельгур (К), активированную кислую глину, активированный уголь, окись алюминия, силикагель, кремне-алюмогель Ni и Pt без носителя не обладают заметной каталитич. активностью; Ni, нанесенный на К, активно катализирует р-ции полимеризации. NiO обладает значительной каталитич. активностью, которая увеличивается при нанесении NiO на К, причем максимум активности наблюдается при содержании NiO ~35%. NiO, нанесенная на глину, обладает еще большей активностью, увеличивающейся с уменьшением содержания NiO до 10%. Полимеризация бутена-2 в присутствии NiO нанесенной на К, протекает медленнее, чем полимеризация бутена-1. На стеклянных стенках эти р-ции не идут. Поскольку К сам катализирует полимеризацию бутена-1 и бутена-2, авторы склонны рассматривать активный Ni-кизельгур-катализатор, как К, промотированный Ni.

II. При фракционированной дистилляции продуктов каталитич. полимеризации олефинов на Ni или NiO, нанесенных на кизельгур (см. часть 1), обнаружена смесь различных в-в с преобладанием низших полимеров. Состав продуктов полимеризации почти не изменяется при замене бутилена-1 на бутилен-2, или Ni на NiO. По предварительным данным при полимеризации этилена получается главным образом бутилен. Авторы делают вывод, что р-ция протекает последовательно от низших полимеров к высшим, сопровождается изомеризацией продуктов р-ции и замедляется по мере увеличения мол. веса продуктов.

III. На основе эксперим. данных, полученных в частях I и II, а также дополнительных исследований в циркуляционной системе при т-рах 0—400°, рассмотрены кинетика и механизм каталитич. полимеризации этилена, пропилена и бутиленов в присутствии Ni и NiO, нанесенных на кизельгур, активированную глину или алюмосиликагель. Скорость р-ции отвечает ур-нию $A \lg p - p = -Bt + C$ ... (1), а в конечной стадии ур-нию $A' \lg p - p = - B'\sqrt{t} + C$...(2), где p — давление реагирующих в-в, t — время, C и C' — константы, A, A', B, B' — постоянные, зависящие от начального давления и объема системы. Ур-ния (1) и (2) получены в предположении, что скорость процесса определяется соответственно скоростью перехода реагирующего в-ва на активные места поверхности катализатора или диффузией реагентов через слой продуктов р-ции. Соотношение скоростей полимеризации $C_2H_4 : C_3H_6 : C_4H_8$ равно 100 : 10 : 1. С. К.

53987 К. **Исследования физических и каталитических свойств двуокиси марганца. Цурбригген** (Untersuchungen über die physikalischen und katalytischen Eigenschaften von Mangandioxyd. Diss. Zurbriggen Alois Visp, Mengis, 1954) (нем.) См. также РЖХим, 1956, 25210

53988 Д. **Реакции между окисью этилена и аммиаком. Кинетическое исследование. Андерссон** (The reactions between ethylene oxides and ammonia. A kinetic investigation. Andersson Stig. Auth. summary thesis. Lund, 1955) (англ.), Elementa, 1956, 39, № 1, 51—53 (швед.)

53989 Д. **Исследование кинетики и механизма реакции хлорирования *n*-фенилуретилансульфокислоты хлорсульфоновой кислотой. Пальм В. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1956

53990 Д. **Пара-орто-превращения водорода на сплавах меди с палладием и меди с никелем. Формум** (Para-Wasserstoffumwandlung an Kupfer-Palladium- und Kupfer-Nickel-Legierungen. Vormum Günther. Diss., Math.-naturwiss F., Rostock, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 1086 (нем.)

53991 Д. **Ионообменные смолы как катализаторы реакций в паровой фазе. Герман** (Ion exchange resin as a vapor phase catalyst. Herrman Arthur John. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 6, 1035 (англ.)

53992 Д. **Реакции обмена и изомеризации дейтероэтиленов на никеле. Часть I. Изучение равновесия. Часть II. Кинетические исследования. Фланаган** (Exchange and isomerization reactions of deuteroethylenes on nickel: Part I. Equilibration studies. Part II. Kinetic studies. Flanagan Ted Benjamin. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1504—1505 (англ.)

53993 Д. **Селективность при каталитическом гидролизе сложного эфира на ионообменных смолах. Рис** (Substrate specificity in the catalysis of ester hydrolysis by ion exchange resins. Riesz Peter. Doct. diss. Columbia Univ., 1953), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1326 (англ.)

См. также: Реакционная способность и строение 53610, 53614, 53620, 53685, 54308, 54314, 54319. Кинетика и механизмы р-ций 54309, 54310, 54312, 54313, 54315, 54320—54325, 54346, 54370, 54373, 54509, 54661, 54663, 54668, 54674. Гетерогенный катализ: адсорбция 54098, 54099, 54120; неорг. катализ 54780; орг. катализ 54324, 54329, 54330, 54590, 55500, 55527, 55533, 55543, 55563, 55565 55567, 55570, 55600, 55639, 55640. Катализаторы 55005, 55520—55525, 55558—55561, 55564, 55566, 55569, 55571, 55584, 55769—55774, 56819, 56820, 56822—56824, 57000—57002. Топохимия 53799, 53818, 53893, 55494. Др. вопр. 56898

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

53994. **Предварительные исследования по фотохимическому поведению системы двуокись азота — этан. Рор, Нойс** (Preliminary study of photochemical behavior in the system nitrogen dioxide — ethane. Rohr T. M., Noyes W. Albert, Jr), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 5, 843—848 (англ.)

Изучалась фотохим. (3000 А) р-ция между C_2H_6 (100 *мм* рт. ст.) и NO_2 (5 *мм* рт. ст.) при 25—160°. Термич. р-ция в этих условиях отсутствует. Кол-во O_2 в продуктах р-ции $C_2H_6 + NO_2$ при 108—160° уменьшается примерно вдвое по сравнению с опытами по освещению NO_2 в отсутствие C_2H_6, а также с опытами в смеси C_2H_6-NO_2 при 25°. В продуктах р-ции при 108—160° обнаружены также CO, CO_2, C_2H_5, O_2, CH_4 и NO. Авторы считают, что имеет место р-ция атомов O, образующихся при диссоциации NO_2 с C_2H_6, приводящая к образованию $C_2H_5NO_2$. В качестве промежуточного продукта при образовании CO, CO_2 и NO предполагается ацетальдегид. З. М.

53995. **Первичные фотохимические процессы в ароматических молекулах. Часть 3. Спектры поглощения бензил, анилино, фенокси и подобных свободных радикалов. Портер, Райт** (Primary photochemical processes in aromatic molecules. Part 3. Absorption spectra of benzyl, anilino, phenoxy and related free radicals. Porter Georg, Wright Franklin J.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 11, 1469—1474 (англ.)

Исследованы спектры поглощения паров ряда аро-

матич. соединений до и во время их облучения импульсной лампой. Радикал бензил (λ 3053—3100A) обнаружен при фотолизе $C_6H_5CH_3$; $C_6H_5CH_2CH_3$; $C_6H_5CH_2Cl$; $C_6H_5CH_2NH_2$; $C_6H_5CH_2OH$: $C_6H_5CH_2C_6H_5$ и *o*-$ClC_6H_4CH_3$. Радикал *o*-$ClC_6H_4CH_2$ (λ 3153 A) образуется при фотолизе *o*-$ClC_6H_4CH_3$, радикал *n*-$CH_3C_6H_4CH_2$ (λ 3100A)— при фотолизе *n*-$CH_3C_6H_4CH_3$, радикал C_6H_5NH (λ 3008 A) — при фотолизе $C_6H_5NH_2$, радикал C_6H_5S — при фотолизе C_6H_5SH. Фенокси радикал C_6H_5O (λ 2920 A) образуется при фотолизе C_6H_5OH и $C_6H_5OCH_3$. Продолжительность жизни образовавшихся свободных радикалов во всех случаях $<10^{-4}$ сек., что свидетельствует о большой эффективности рекомбинации при соударениях. Часть 2 см. РЖХим, 1956, 38688. И. В.

53996. Фотохимическое окисление двуокиси серы в воздухе. Герхард, Джонстон (Air pollution studies... Photochemical oxidation of sulfur dioxide in air. Gerhard Earl R., Johnstone H. F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 972—976 (англ.)

Исследовано фотоокисление SO_2 (конц-ии 5—30 ч. на 1 млн.) в условиях, близких к тем, которые существуют в атмосфере промышленных городов. Р-ция велась в цилиндре из прозрачной пластмассы с облучением УФ-светом при λ 3650—2950 A. Образующиеся в ходе р-ции капельки H_2SO_4 собирались по спец. методике на индикаторной пленке. Чувствительность метода 0,1 *мг*, р-ция 1-го порядка; скорость р-ции не зависит от влажности воздуха, наличия или отсутствия ядер поваренной соли и конц-ии в смеси NO_2. Скорость превращения под воздействием искусств. солнечного света ~0,68% в 1 час, размеры частичек к-ты 0,19—0,45 μ. При естественном солнечном свете скорость превращения составляет 0,1% в 1 час. Авторы приходят к выводу, что образование аэрозоля H_2SO_4 не снижает существенно видимость в условиях, обычно существующих в атмосфере. Ю. С.

53997. Фотохимия комплексных ионов: фотохимическое и термическое разложение кобальтитриоксалаткомплекса. Копстейк, Юри (The photochemistry of complex Ions: photochemical and thermal decomposition of the trioxalatocobaltate III complex. Copestake T. B., Uri N.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1173, 252—263 (англ.)

Установлено, что в спектре $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ (I) имеется три максимума поглощения при 245, 420, 595 *мμ*, с коэфф. поглощения соответственно 21 400, 218 и 165; закон Бера соблюдается вплоть до 10^{-1} *M*. Скорость темнового разложения, определенная спектрофотометрически $-d[I]/dt = 1{,}62 \cdot 10^{18} \exp(-33\,000/RT)[I] + 1{,}77 \cdot 10^{19} \exp(-32\,500/RT)[H^+][I]$ *моль/л сек*. Фотохим. разложение идет с квантовым выходом (считая на образовавшийся Co^{2+}) 0,73 при 313 *мμ*, 0,69 при 365 *мμ*, 0,17 при 405 *мμ* и 0,12 при 435 *мμ*. Скорость фотохим. р-ции не зависит от т-ры $[H^+]$ и интенсивности света. По мнению авторов, возбужденный ион $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ распадается на $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ и ион-радикал $C_2O_4^-$, восстанавливающий еще один ион I: $[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + C_2O_4^- \rightarrow Co^{2+} + 3C_2O_4^{2-} + 2CO_2$. Д. К.

53998. Фотолиз циклооктатетраена. Окуда, Танака (シクロオクタテトラエン (C. O. T.)の光分解反應. 奥田典夫, 田中郁三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. chem. Soc. Japan. Pure chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 267—270 (япон.)

На основании определения квантового выхода предложен механизм фотолиза циклооктатетраена: $C_8H_8 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_2$. Наблюдена зависимость квантового выхода от длины волны.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 22 15501. T. Katsurai.

53999. Индуцированное автоокисление оксалата при фотолизе $K_3Fe(C_2O_4)_3$. Паркер (Induced autoxidation of oxalate in relation to the Photolysis of potassium ferrioxalate. Parker C. A.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 11, 1213—1221 (англ.)

Квантовый выход (КВ) Fe^{2+} при фотолизе $K_3Fe(C_2O_4)_3$ изучался путем определения Fe^{2+} (колориметрически в виде комплекса с о-фенантролином) после облучения (λ 366 *мμ*) р-ра $K_3Fe(C_2O_4)_3$ в атмосфере N_2 и в атмосфере O_2. В нейтральном и слабокислых р-рах избыток $K_2C_2O_4$ снижает КВ Fe^{2+} практически до 0; в присутствии O_2 КВ также уменьшается. В сильнокислых р-рах уменьшение КВ под действием этих факторов гораздо слабее. Условия, в которых снижается КВ, совпадают с условиями, в которых наблюдается термич. окисление Fe^{2+}, что позволяет объяснить уменьшение КВ термич. окислением Fe^{2+}. Одновременно наблюдается индуцированное окисление оксалата, что приводит к удвоенному выходу CO_2. Различие в КВ Fe^{2+} связано с образованием в р-рах различной кислотности различных комплексов Fe^{3+} с ионами $C_2O_4^{2-}$, наличие которых подтверждено спектрофотометрически. Г. К.

54000. Фотохимическое окисление бензола в водном растворе ионами трехвалентного железа. Баксендейл, Маги (The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion. Baxendale J. H., Magee J.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 2, 205—213 (англ.)

Реакция бензола с Fe^{3+} изучалась в кварцевом сосуде при 20° и облучении светом от Hg-лампы (313 *мμ*). Квантовый выход γ первичной р-ции $Fe^{3+}OH^- \rightarrow Fe^{2+} + OH\cdot$ при условии, что $Fe^{3+}OH^-$ является единственным фотоактивным в-вом, в водн. р-ре равен 0,13; в CH_3OH, C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH γ = 0,14. Продуктами р-ции являются Fe^{2+}, фенол и дифенил. При увеличении Fe^{3+}, а также при уменьшении интенсивности облучения и добавлении Cu^{2+} доля дифенила в продуктах р-ции понижается. При добавлении Cu^{2+} увеличивается доля Fe^{2+}, что авторы объясняют восстановлением Fe^{3+} ионом Cu^+. Полученные закономерности объясняются р-циями: $OH\cdot + PhH \rightarrow Ph\cdot + H_2O$, $Ph\cdot + Ph\cdot \rightarrow Ph_2$, $H_2O + Ph\cdot + Fe^{3+} \rightarrow PhOH + Fe^{2+} + H^+$, $H_2O + Ph\cdot + Cu^{2+} \rightarrow PhOH + Cu^+ + H^+$, $Cu^+ + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$. А. Ч.

54001. Фотокаталитические свойства окиси цинка в реакции восстановления метиленовой сини. III. Отравление фотокатализаторов. Николаев Л. А., Барщевский И. Н., Ж. физ. химии, 1954, 28, № 12, 2211—2214

Методом, описанным ранее (часть I и II, РЖХим, 1954, 44447), исследовано влияние различных в-в на фотокаталитич. активность и люминесценцию (Л) ZnO (I), активированной ионами Pb^{2+} и Cu^{2+}. Ионы Ba^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, NO_2^- и NO_3^{2-}, введенные в р-р, содержащий метиленовую синь, формальдегид и суспензию I, отравляют I. Ионы Na^+ и K^+ не отравляют I. Р-ры NO_2^- и NO_3^- полностью тушат Л, причем минним. тушащая конц-ия этих ионов вызывает полное отравление I. Высказано предположение о биполярной структуре активного центра I: ион активатора (центра Л) и искаженная часть основной решетки I. Это подтверждается следующим: 1) каталитич. ядами могут быть ионы обоих знаков, 2) центры Л входят в состав активных центров катализатора, 3) в-ва, отравляющие катализатор, могут не тушить Л, но в-ва, тушащие Л, являются ядами. А. Х.

54002. Факторы, влияющие на фотоокисление фенолов, катализуемое окисью цинка. Маркем, Ханнан, Эванс (Factors influencing the oxidation of phenols, catalyzed by zinc oxide and light-

Markham Clare M., Hannan Consilia M., Evans S. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 820—823 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1953, 8240) исследована скорость образования H_2O_2 при фотокаталитич. окислении фенола (I), резорцина (II), гидрохинона (III), пирокатехина (IV) и пирогаллола (V) в насыщ. O_2 водн. суспензиях ZnO при освещении λ 3650 А. При конц-иях 10^{-3} *М* и 20° скорость окисления (накопления H_2O_2) уменьшается в ряду II>I>III>IV>V. При равных конц-иях, т-ре и интенсивности света максим. кол-во H_2O_2 (8—9 *мэкв/мл* при 20°) одинаково для всех в-в. После достижения максимума кол-во H_2O_2 уменьшается с близкой для всех в-в скоростью, которая немного меньше скорости разложения H_2O_2 в таких же условиях. Скорость окисления максимальна при 20°. В случаях, когда скорость образования H_2O_2 уменьшается, при повышении т-ры или конц-ии образуется большое кол-во темноокрашенных полимеров, вероятно, типа гуминовых к-т. Эта р-ция особенно заметна в случае IV и V и, повидимому, конкурирует с образованием H_2O_2. Далее полимеры полностью окисляются в бесцветные в-ва. Адсорбция I—V на ZnO слишком мала, чтобы тормозящее действие высоких конц-ий этих в-в можно было бы объяснить экранированием ZnO от H_2O и O_2.
А. Х.

54003. Соляризация полиметилметакрилата. Мак-Кри (The solarization of polymethylmethacrylate. McCree K. J.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, **5**, № 12, 454 (англ.)

54004. Активация и дезактивация флуоресценции в π-электронных системах. IV. Активация и дезактивация флуоресценции в производных флуоресцеина. Фудзимори (π-電子系の螢光活性-不活性に關する研究. 第 4 報. フルオレッセイン誘導體の螢光活性-不活性. 藤森榮二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 24—27 (япон.)

Исследованы спектры поглощения и спектры флуоресценции флуоресцеина Na, диэтилфлуоресцеина, флуоресцеиндисульфида и Cl- и S-производных флуоресцеина. Смещение полос поглощения рассмотрено с точки зрения представлений о резонансе структур. Часть III см. РЖХим, 1955, 39521.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 9, 4982. Masaji Kubo.

54005. Сенсибилизационные явления флуоресцентных отбеливающих веществ. Ябэ, Хаяси (螢光染料の螢光增感作用について. 矢部章彦, 林雅子), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 5, 345—352 (япон.)

Интенсивность флуоресценции хлопка, окрашенного триазилстильбеновым флуоресцентным красителем, увеличивается при повторных испытаниях на сопротивление истиранию. Это явление (названное сенсибилизирующим явлением) приписано действию детергента, добавляемого в куб для крашения. Анионные поверхностноактивные агенты более эффективны, чем нейтральные и катионные. Причины этого явления обсуждены в свете теории декоагуляции и кристаллизации.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14332. Katsuya Jnouye.

54006. Проблема связи радиационно-химического выхода с физической характеристикой излучения. Грей (Problème des relations entre le rendement radiochimique et les aspect physiques de la qualité des radiations. Gray L. H.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 7-8, 519—527 (франц.)

Автор рассматривает влияние вторичных электронов, образующихся в воде и водн. р-рах при действии ионизирующих излучений с различной плотностью ионизации, на выход радиационно-химических р-ций.
Л. Б.

54007. О первичном химическом механизме радиолиза воды. Коттен, Лефор (Sur le mécanisme chimique primaire de radiolyse de l'eau. Cottin M., Lefort M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 7-8, 545—555 (франц.)

При действии α-лучей на дегазированные 0,1—1 *М* р-ры CH_3COOH выделяется H_2 с выходом 1,7 и образуется H_2O_2 с выходом $G_{H_2O_2}$, равным 0,35. При действии на 10^{-3}—10^{-1} *М* р-ры KBr $G_{H_2} = 1{,}65$ и не зависит от дозы и мощности дозы, предварительное добавление H_2O_2 не изменяет G_{H_2}; $G_{H_2O_2} = 0{,}3 - 0{,}6$. В р-рах фосфитов $G_{H_2} = 1{,}8$ и не изменяется при добавлении H_2O_2. В нейтральных $10^{-4} - 10^{-2}$ *М* р-рах N_2H_4 $G_{H_2} = 1{,}7$. При полимеризации 0,75 *М* р-ра акрилонитрила $G_{H_2O_2} = 0{,}35$, $G_{H_2} = 1{,}5$—$1{,}7$; G_{H_2} не изменяется в присутствии H_2O_2 и $FeSO_4$. При т-ре ниже 0° в р-ре $FeSO_4$ в 0,8 н. H_2SO_4 и в нейтральном р-ре KBr G_{H_2} ниже 1,6. При действии γ-лучей на 10^{-3}— 10^{-1} *М* KBr при pH 3 $G_{H_2} = 0{,}56$; в этих же замороженных р-рах $G_{H_2} = 0{,}52$. При полимеризации 0,75 *М* р-ров акрилонитрила $G_{H_2} = 0{,}18 - 0{,}38$. $G_{H_2O_2} = 0{,}18$. Исходя из того, что при действии α-лучей на воду и водн. р-ры G_{H_2} не зависит, а $G_{H_2O_2}$ зависит от природы растворенного в-ва, авторы считают, что в данном случае происходят следующие первичные р-ции: $2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH$, $2OH \rightarrow H_2O_2$. Для легкого излучения имеющиеся эксперим. данные не позволяют решить вопрос о действительных величинах G_{H_2} и $G_{H_2O_2}$. Авторы считают, что до сих пор не найдены в-ва, способные захватить все образующиеся при радиолизе воды радикалы.
Л. Б.

54008. Окисление иона двухвалентного железа при облучении. Ригг, Стейн, Вейсс (The radiation-induced oxidation of ferrous ion. Rigg Tyson, Stein Gabriel, Weiss Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4526—4527 (англ.)

Авторы дополняют предложенный ими ранее механизм радиационного окисления Fe^{2+} (Proc. Roy. Soc., 1952, **A211**, 375) р-цией $2H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2$, которая позволяет объяснить найденную (РЖХим, 1955, 28543) зависимость начального выхода окисления Fe^{2+} от конц-ии Fe^{2+} и pH для дегазированных р-ров. В р-рах, насыщенных воздухом, зависимость выхода окисления Fe^{2+} от pH р-ра может быть обусловлена равновесием $H_2O \rightleftarrows H^+ + O_2^-$ и р-циями $O_2^- + OH \rightarrow O_2 + OH^-$ и $Fe^{3+} + O_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2$, которые ведут к уменьшению окисления Fe^{2+} с ростом pH.
Л. Р.

54009. Ускоряющее или замедляющее действие углеводородов в водных растворах на окисление $FeSO_4$ под действием ионизирующих излучений. I. Вермей (Effets accélérateurs ou inhibiteurs des hydrocarbures en solution aqueuse sur l'oxydation de $FeSO_4$ par les rayonnements ionisants. Vermeil C.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 7-8, 587—594 (франц.)

При окислении насыщ. воздухом разб. водн. р-ров $FeSO_4$ в 0,8 н. H_2SO_4 под действием рентгеновского и γ-излучения присутствие углеводородов увеличивает начальный выход (*G*) Fe^{3+}, скорость р-ции (*V*) уменьшается при увеличении дозы. Циклогексан или бензол увеличивают *G* при уменьшении конц-ии Fe^{2+}, одновременно с этим *V* быстрее падает с дозой; при увеличении мощности дозы *G* уменьшается и *V* быстрее снижается с дозой. При увеличении конц-ии этих углево-

дородов *G* растет пропорционально логарифму их конц-ии. В присутствии линейных алифатич. углеводородов *G* растет с увеличением длины цепи, достигая предельного значения при семиатомной цепи. В присутствии углеводородов различного строения, но с одинаковым числом атомов углерода, *G* почти равны, однако падение *V* с дозой увеличивается с разветвлением цепи. Введение боковой цепи в ароматич. углеводороды изменяет *G* и *V*. При действии α-частиц Po^{210} на р-ры, содержащие циклогексан, *G* возрастает в несколько раз. Л. Б.

54010. Эффекты: изомерный, энергии нейтронов и дозировки радиации в реакциях, активированных радиационным нейтронным захватом органических бромидов. Цзянь, Уиллард (Isomer, neutron energy and radiation dosage effects on reactions activated by radiative neutron capture in organic bromides. Chien J. C. W., Willard J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4735—4736 (англ.)

Сравнены органич. выходы (ОВ) р-ций: $Br^{79}(n, \gamma)Br^{80m}$ (4,4 часа) и $Br^{79}(n, \gamma)Br^{80}$ (18 мин.) с учетом изомерного превращения Br^{80m} (4,4 часа) → Br^{80} (18 мин.) путем снятия кривых распада органич. и водн. фаз после 3-часового облучения, а также путем 2-минутного облучения, за время которого изомерный переход протекает в незначительной степени. ОВ очищенных *н*-C_3H_7Br и $CHBr_3$ не подвержены изомерному эффекту. ОВ Br^{80m} при облучении продажных неочищ. бромидов оказались завышенными. Установлена независимость ОВ от энергии и интенсивности потока нейтронов, а также от дозы γ-радиации в пределах до 20 000 рентген При бо́льших дозах γ-радиации наблюдается относительное возрастание ОВ Br^{80m} с увеличением времени облучения. Во всех случаях большие ОВ Br^{80m} (РЖХим, 1954, 49474) вызваны, повидимому, р-циями между стабилизированными продуктами процесса (*n*, γ) и загрязнениями, присутствовавшими в в-ве или образовавшимися в результате радиолиза. Б. К.

54011. Эффект больших доз γ-радиации на органические выходы Br^{80}, Br^{80m} и Br^{82}, полученных путем (*n*, γ)-реакции *н*-C_3H_7Br. Цзянь, Уиллард (The effect of high γ-radiation dosage on the organic yields of Br^{80}, Br^{80m} and Br^{82} produced by the (*n*, γ) reaction in *n*-propyl bromide. Chien J. C. W., Willard J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3441—3444 (англ.)

Облучение *н*-C_3H_7Br (I) значительными дозами γ-радиации до или во время нейтронного облучения повышает органич. выход (ОВ) получающихся по (*n*, γ)-р-ции разновидностей радиоброма (РЖХим, 1954, 37421; 1954, 10315). Эффект уменьшается в случае присутствия в I растворенного воздуха. Независимо от присутствия воздуха ОВ Br^{80} (18 мин.), Br^{80m} (4,4 часа) и Br^{82}, полученные при облучении I Sb + Be-источником, одинаковы при дозе $6 \cdot 10^3$ рентген и равны 34%. При дозе $2,4 \cdot 10^4$ *рентген* в отсутствие воздуха ОВ Br^{82} и Br^{80m} увеличиваются, а ОВ Br^{80} незначительно понижается, в основном оставаясь постоянным вплоть до дозы $2 \cdot 10^5$ рентген. ОВ Br^{82} достигает постоянной величины 90% при дозе $1,3 \cdot 10^5$ рентген, а ОВ Br^{80} достигает 73% при дозе $2 \cdot 10^5$ рентген и продолжает увеличиваться при увеличении дозы. В присутствии воздуха ОВ Br^{82} достигает 46% при дозе $1,3 \cdot 10^5$ рентген и не растет при дальнейшем увеличении дозы. ОВ Br^{80m} не зависит от дозы и ОВ Br^{80} незначительно уменьшается с увеличением дозы до $2,4 \cdot 10^4$ рентген и остается постоянным при дальнейшем увеличении дозы. Установлено, что γ-облучение I вызывает образование в нем олефиновых в-в, р-ция которых с HBr или Br_2, полученными в результате (*n*, γ)-р-ции, повидимому, приводит к увеличению ОВ. Зависимость ОВ от дозы истолковывается на основании вышесказанного с учетом кинетики накопления разновидностей радиоброма и кинетики изомерного перехода Br^{80m}. Б. К.

54012. К теории фотографической чувствительности. Эванс, Хеджес, Митчелл (A further contribution to the theory of photographic sensitivity. Evans T., Hedges J. M., Mitchell J. W.), J. Photogr. Sci., 1955, **3**, № 3, 73—87 (англ.)

Методами, описанными ранее (РЖХим, 1953, 4329; 1954, 16069, 19632), детально исследована хим. сенсибилизация крупных кристаллов AgBr и эмульсионных микрокристаллов. Центрами чувствительности (ЦЧ) в AgBr-кристаллах высокочувствительных негативных эмульсий являются локальные области деформированной и разупорядоченной решетки. Расположение этих областей определяется условиями образования центров кристаллизации и их роста и не изменяется при хим. созревании. Поверхности ЦЧ являются наиболее реакционноспособными участками кристалла, и именно на них образуется хим. сенсибилизатор при созревании. Излучение, поглощенное в слое адсорбированного оптич. сенсибилизатора, создает экситоны, которые освобождают подвижные атомы Br и Ag на ЦЧ. Излучение, поглощенное основным кристаллом, создает электроны и дырки, которые локализуются на ЦЧ, образуя подвижные атомы Ag и Br. Основная функция хим. сенсибилизатора состоит в связывании атомов Br; если последние реагируют с Ag_2S на поверхности ЦЧ. то образуются атомы Ag. Подвижные атомы Ag образуют группы из 2 атомов на поверхности или вблизи нее в области ЦЧ. Такие пары достаточно стабильны при комнатной т-ре, чтобы служить центрами конденсации для атомов Ag, образующихся при дальнейшем освещении, т. е. являются субцентрами. Центр проявления состоит из 3 или более атомов Ag. При хранении субцентры вследствие термич. возбуждения переходят в устойчивые центры проявления. А. Х.

54013. Действие α-частиц на газообразные водород и дейтерий. Лормо-Лусто (Influence des particules α sur l'hydrogène et le deutérium gazeux. Lormeau-Loustau Solange, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1758—1760 (франц.)

Продолжение исследования эмиссии УФ-излучения в газах при действии α-частиц (Anduhert R., Lormeau S., C. r. Acad. sci., 1949, **228**, 318). В случае H_2 в области давлений (*p*) 1—40 *мм* рт. ст. эмиссия пропорциональна $\sqrt[3]{p}$. При $p > 40$ *мм* рт. ст. эмиссия почти не зависит от давления. Автор считает, что такая зависимость испускания УФ-света от *p* не может быть объяснена простым возбуждением и предполагает образование различных возбужденных ионов, напр. H_3^+. В случае D_2 кривая имеет близкую зависимость от *p*, в области 1—10 *мм* рт. ст. эмиссия пропорциональна величине, находящейся между $\sqrt{p}$ и $\sqrt[3]{p}$. Эмиссия в D_2 в 1,7 раза выше эмиссии в H_2. Л. Б.

54014. Фотоэлектрические свойства сенсибилизирующих красителей. Мейер (Über das lichtelektrische Verhalten der Sensibilisatorfarbstoffe. Meier Hans), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil 2, № 1-12, 301—347 (нем.)

Исследованы основные и кислотные сенсибилизирующие и десенсибилизирующие красители различных классов. В опытах с внутренним фотоэффектом измерен первич. фототок в ряде красителей (напр., ортохроме Т, эритрозине, Cu-фталоцианине и др.). Вентильный фотоэффект (в режиме фото-э. д. с. $V_ф$ и

тока короткого замыкания $i_к$) исследован в ячейке, аналогичной купроксному фотоэлементу, в котором вместо Cu_2O находился слой красителя толщиной 10^{-4}—10^{-5} *см*, освещаемый модулированным (50—100 *гц*) или постоянным монохроматич. видимым светом. Пинацианол, феносафранин, пинакриптол зеленый, метиленовый зеленый, эритрозин, бенгальский розовый, бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, фуксин, Cu-фталоцианин и другие красители дают $V_ф$ от нескольких сотых до 10 *мв* и $i_к$ от 10^{-10} до 10^{-8} *а*, квантовый выход $\approx 10^{-5}$; уранин, метиловый красный, аурин не дают никакого эффекта: пинахром дает отрицательный фототок. Спектральное распределение фото-э. д. с. и тока короткого замыкания совпадает с кривой поглощения красителя, фотоэффект безинерционен и число фотоэлектронов почти пропорционально интенсивности света. Все это показывает, что первичный процесс при фотоэффекте состоит в освобождении электрона из красителя. Запирающий слой снижает работу выхода электрона, и он переходит в металлич. электрод. Наличие запирающего слоя доказано выпрямляющим действием системы металл — краситель: темновой ток в направлении от металла к красителю в 10 раз больше обратного. При эвакуировании ток короткого замыкания и запирающий слой исчезают (для некоторых красителей обратимо). Это объяснено тем, что запирающий слой состоит из пленки адсорбированного газа. Для большинства красителей $V \approx 1$ *эв*, что соответствует длинноволновой границе фотоэффекта ~1,3 μ. Приведены зонные схемы для объяснения сенсибилизации и десенсибилизации AgBr. А. Х.

54015. Изменение контрастности фотографических эмульсий в ультрафиолетовой области спектра. Кинг (Variation in contrast of photographic emulsions in the ultra-violet. King R. J.), J. Photogr. Sci., 1955, 3, № 5, 150—152 (англ.)

Измерен коэфф. контрастности γ различных эмульсий в области 2500—3100 А. Отклонения от взаимозаместимости не обнаружено. Минимум γ у некоторых эмульсий при ~ 3100 А обусловлен сильным поглощением подложки в этой области спектра. Исследована зависимость γ от угла падения УФ-лучей. А. Х.

54016. О фотографическом действии рентгеновских лучей. Аглинцев К. К., Ж технич. физики, 1953, 23, № 10, 1734—1736

См. также: Фотохимия 53640, 53645, 54481, 54662, 54664, 54665. Радиац. химия 53864, 54625, 54666, 54667. Др. вопр. 54654

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

54017. Диффузия и самодиффузия электролитов и гидратационные эффекты. Адамсон (The diffusion and self-diffusion of electrolytes and hydration effects. Adamson Arthur W.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 7, 514—523 (англ.)

Критически рассмотрены существующие теоретич. объяснения концентрационной зависимости средних коэфф. диффузии электролитов и коэфф. самодиффузии ионов. Обсуждены несоответствия в некоторых математич. приближениях при трактовке этой зависимости с помощью электрофоретич. эффекта (по Онзагеру и Фуоссу). Показано, что даже устранение этих несоответствий не приводит к удовлетворительному согласию теории с опытом, за исключением случаев одновалентных ионов. Предложен альтернативный метод описания, основанный на представлении о противотоке р-рителя, позволяющий рассчитать эффективные гидродинамич. радиусы для электролитов, которые в конц. р-рах приближаются к радиусам соответствующих ионных атмосфер. Метод теории возмущений применен для прямого расчета коэфф. самодиффузии меченого иона в присутствии других ионов; при этом онзагеровский релаксационный эффект для ионной атмосферы учитывается автоматически. Показано, что возмущение потенциала ионной атмосферы меченого иона является по своему существу виртуальным и не может быть простым образом связано со свойствами р-ра. Для такого случая также предложена альтернативная теория, основанная на расчете энергий активации самодиффузии. Отмечено, что имеющиеся данные по самодиффузии не точны и не приводят к адэкватной проверке предельных законов. Кроме того, в конц. р-рах имеет место систематич. расхождение результатов в зависимости от примененного эксперим. метода. С. Ф.

54018. Влияние ионов на самодиффузию и структуру воды в водных растворах электролитов. Ван (Effect of ions on the self-diffusion and structure of water in aqueous electrolytic solutions. Wang Jui H.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 9, 686—692 (англ.)

Измерены коэфф. самодиффузии (*D*) воды в водн. р-рах KJ, KCl, NaCl при 10° и конц-иях соответственно от 0 до 5,3 и 4 *M*; KJ и NaCl при 25° в той же области конц-ии. В р-рах NaCl *D* с ростом конц-ии уменьшается. В р-рах KCl и KJ с увеличением конц-ии *D* возрастает, становясь больше, чем в чистой воде. Полученный результат объясняется нарушением ионами квазикристаллич. структуры воды. В этой же связи рассмотрены температурные коэфф. подвижности сферич. ионов в р-рах. О. С.

54019. Диффузия в двойной жидкой системе в критической области. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р., Докл. АН СССР, 1954, 99, № 1, 113—116

Исследовано влияние крит. явлений на скорость диффузии в системе фенол — вода, имеющей верхнюю крит. точку при 66,4° и 34,6 вес.% фенола. Диффузия изучена методом капилляра при т-ре гомог. существования системы (67°). Установлено, что для практически равных градиентов конц-ий скорость диффузии при составах, близких к критическому, меньше, чем вдали от крит. точки. Рассчитан истинный коэфф. диффузии фенола: $0,8 \cdot 10^{-5}$ *см²сек⁻¹*. М. С.

54020. Изучение диффузии лаурата калия в воду интерференционным методом Гуи. Брадни, Сондерс (A study by the Gouy interference method of the diffusion in water of potassium laurate. Brudney N., Saunders L.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2916—2921 (англ.)

Интерференционным методом Гуи при 25° и различных конц-иях (*c*) измерена скорость диффузии лаурата калия (I) в чистую воду и в несодержащие солей водн. р-ры I. Найдено, что выше крит. конц-ии мицеллообразования $c_{кр}$, равной 28 *ммоль/л*, средний коэфф. диффузии (Д) быстро уменьшается с ростом *c* и достигает минимума при *c*, равной 50 *ммоль/л*. При *c* больших, чем 200 *ммоль/л* Д достигает постоянной величины, примерно равной половине значения Д для разб. р-ров. При конц-иях выше $c_{кр}$ получены аномальные интерференционные спектры, указывающие на гетерогенность в диффундирующем р-ре. Для элиминирования этого проведены дифференциальные измерения Д. Найдено хорошее согласие теоретич. значений с эксперим. Установлено, что ниже $c_{кр}$ I существует почти целиком в простой ионной форме. Между $c_{кр}$ и минимальной конц-ией происходит значительный рост мицелл. Обнаружено равномерное уменьшение Д с ростом *c* мицелл, указывающее на их постоянный размер и сферич форму. В. С.

54021. Определение коэффициентов диффузии CO_2 в воде. Герц, Лёшке (Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von CO_2 in Wasser. Gertz K. H., Loeschcke H. H.), Z. Naturforsch., 1956, **11 b**, № 2, 61—64 (нем.)

Описанным ранее методом (РЖХимБх, 1955, 4768) определены коэфф. диффузии $D_{CO_2} \cdot 10^{-5}$ *см² сек⁻¹* в воде при 23, 29 и 37°, равные соответственно 2,35, 2,71 и 3,13. Экстраполяцией найдено D_{CO_2} при 20°: 2,22 · $\cdot 10^{-5}$ *см² сек⁻¹*. Эта величина больше, чем значения 1,52—1,77 (10^{-5}), полученные другими авторами. Установленные в настоящей работе D_{CO_2} лучше удовлетворяют ур-нию Стокса — Эйнштейна. С. Д.

54022. Измерение эффекта Сорэ в растворах хлористого калия. Шаню, Ленобль (Mesure de l'effet Soret dans les solutions de chlorure de potassium. Chanu Jacques, Lenoble Jacqueline), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 17, 1115—1117 (франц.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 35490) оптич. интерференционным методом измерены коэфф. термодиффузии в 1—4 *M* водн. р-рах KCl. Результаты хорошо согласуются с данными Таннера (РЖХим, 1954, 427(8). Выполняется также соотношение, предсказываемое термодинамикой необратимых процессов (Groot S. R. de. L'effet Soret. Thèse, Amsterdam, 1945): $\lg(|\delta m_1|^{\infty} - |\delta m_1|) / |\delta m_1|^{\infty} = -t/\theta$ (1), где t — время, $\theta = h^2/\pi^2 D$, D—коэфф. обычной диффузии, h—высота кюветы, $|\delta m_1|$ и $|\delta m_1|^{\infty}$ — изменения моляльности р-ра в момент времени t и ∞. Вычисленные по ур-нию (1) D для 1,031 *M* и 2,129 *M* р-ров соответственно равны $1{,}97 \pm 0{.}09$ и $2{,}05 \pm 0{,}09$ *см²/сек*, что совпадает с результатами Стокса (Stockes R. H. Thèse, Cambridge, 1949). И. З.

54023. Дополнение авторов к статье «Вычисление коэффициента диффузии в условиях изменения объема». Коэн, Вагнер, Рейнолдс (Authors' supplement to calculation of interdiffusion coefficients when volume changes occur. Cohen Morris, Wagner Carl, Reynolds J. E.), J. Metals, 1954, 6, № 5, 702 (англ.)

См. РЖХим. 1955, 5327.

54024. Температурная зависимость скорости ультразвука в смесях амилацетата с толуолом. Верма, Кор (Temperature dependence of ultrasonic velocity in amyl acetate-toluene mixtures. Verma G. S., Kor S. K.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 163—164 (англ.)

Оптическим методом (диффракция света на ультразвуковой волне) измерены скорости ультразвука (частота 3 *Мгц*) в амилацетате (I) и толуоле (II), а также в смесях I и II при отношении компонентов 4 : 1, 1 : 1, 1 : 4 в интервале 35—65°. Во всех исследованных жидкостях скорость звука убывает с ростом т-ры. В случае толуола правило Рао, согласно которому отношение температурного коэфф. скорости звука к температурному коэфф. плотности не зависит от т-ры и равно 3, не выполняется, хотя среднее значение (2.75) близко к 3. Приведены таблицы эксперим. значений температурных коэфф. скорости звука. Б. К.

54025. Влияние растворителя на кажущееся время релаксации растворенного вещества. Ле-Февр, Тардиф (Solvent effects on apparent relaxation times of solutes. Le Fevre R. J. W., Tardif J.), Chemistry and Industry, 1955, № 51, 1674 (англ.)

В теории диэлектрич. потерь Дебая для молекул радиусом r время релаксации τ пропорционально коэфф. внутреннего трения η^*, который не идентичен макроскопич. коэфф. внутреннего трения η, определяемому экспериментально. Если η имеет порядок сантипуаз, то существует зависимость τ (набл.) от величины $\eta \exp \Delta / (\varepsilon + 2)$, где η — вязкость, ε — диэлектрич. постоянная р-рителя, а Δ — степень деполяризации рассеянного света. На примере р-ров нитробензола в 8 различных р-рителях подтверждена эмпирически найденная связь между τ и поляризуемостью растворенного в-ва, вязкостью и диэлектрич. постоянной р-рителя. Б. К.

54026. Общая теория ассоциации. Джайнелл (A general theory of association. Ginell Robert), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1955, **60**, № 4, 523—539 (англ.)

В развитие работы (РЖХим, 1956, 15(88), согласно которой отклонения от идеальности в р-рах и газах связаны с обратимой ассоциацией молекул, выведены ур-ния скорости роста и распада j-меров и приведено их решение, принимая, что рост и распад j-меров происходит только путем присоединения или отщепления мономера. Все процессы, идущие в системе, описываются ур-ниями вида $n_1 + n_j \underset{l_{i+1}}{\overset{k_j}{\rightleftarrows}} n_{j+1}$, где n_j — конц-ия частиц степени ассоциации j, k_j и l_{j+3} — константы роста и распада, $k_j = m_j^{\mathrm{I}} k_j^{\mathrm{I}} + m_j^{\mathrm{II}} k_j^{\mathrm{II}} + m_j^{\mathrm{III}} k_j^{\mathrm{III}} + \ldots$, где m_j^x ($x = \mathrm{I}$, II, III ...) — статистич. вес, а k_j^x — константа скорости роста j-мера конфигурации типа x; аналогичным образом определяют l_{j+1}. Ур-ния кинетики принимают вид $dn_j / dt = -n_1 k_j n_j + n_1 k_{j-1} n_{j-1} + l_{j+1} - l_j n_j$, и в случае равновесия $n_j = [(k_1 / 2l_2)(k_2 / l_3)(k_3 / l_4) \ldots (k_{j-1} / l_j)] n_1^j$, или в общем виде: $\Sigma_{x=1}^{M} n_x = \Sigma_{j=1}^{M} n_1^j \pi_{x=0}^{j-1} K_x$ (1) и $\Sigma_{x=1}^{M} x n_x = \Sigma_{j=1}^{M} j n_1^j \Pi_{x=0}^{j-1} K_x$ (2). Индекс M соответствует наиболее тяжелой частице в системе, $\Sigma_{x=1}^{M} x n_x$ — полное кол-во мономерных единиц в системе, независимо от степ ни ассоциации Для практич. целей эту величину заменяют на $\Sigma_{x=1}^{M} x N_x = \Sigma_{x=1}^{M} x n_x / N_0$, где $\Sigma x N_x$ — «формолярность» (кол-во молей на 1 литр р-ра, согласно хим. ф-ле), а $\Sigma_{x=1}^{M} n_x = \Sigma_{x=1}^{M} N_x$ «авмолярность» (кол-во Авогадро-молей на 1 литр р-ра). Из ур-ний (1) и (2) можно определить n_1 и все K. Решение элементарно при $M = 2$. При выборе «мономера» необходимо быть уверенным, что он действительно не способен к диссоциации. В противном случае описание системы значительно осложняется. С. Ф.

54027. Теория растворов сильных электролитов. I. Цепочечные макроионы. Осава, Имаи, Кагава (Theory of strong polyelectrolyte solutions. I. Coiled macro ions. Osawa Fumio, Imai Nobuhisa, Kagawa Ikumi), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 68, 93—111 (англ.)

Предложена новая теория для р-ров сильных полиэлектролитов, основанная на ур-нии Пуассона—Больтцмана. Ур-ние Пуассона — Больтцмана решено без привлечения приближения Дебая — Гюккеля на основании предположения, что отношение эффективного заряда макроиона к исходному заряду очень мало. В результате расчета найдено, что эффективный заряд цепочечного макроиона в присутствии сильно диссоциирующих групп достаточно мал, и поэтому вводимое приближение правильно для р-ров в широком интервале кон-ций. Кроме того, рассчитана свободная энергия, а, следовательно, хим. потенциалы компонентов р-ра полиэлектролита в присутствии и в отсутствие солей. Полученные теоретич. данные количественно согласуются с эксперим. результатами. М. С

54028. Применение процесса заряжения Дебая к полиионам. Хайман (The application of the Debye charging process to polyions. Hayman H. J. G.), Bull. Res. Council Israel, 1954, **3**, № 4, 395—397 (англ.)

Путем применения закона Дебая — Гюккеля к бесконечно длинному прямому жесткому полииону, помещенному в р-р электролита, получено выражение для «электрич. работы» т. е. работы, необходимой для построения полииона из отдельных ионов. Выведено также аналогичное выражение для полиамфолитов. Е. С.

54029. Электролиты: от разбавленных растворов до расплавленных солей. Краус (Electrolytes: from dilute solutions to fused salts. Kraus Charles A.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 9, 673—683 (англ.)

Критическое рассмотрение свойств р-ров электролитов, главным образом электропроводности, с позиции теорий Дебая — Гюккеля, Онзагера и Бьеррума. Эти теории успешно объясняют свойства р-ров электролитов во всех р-рителях. Концентрированные р-ры лучше рассматривать как р-ры р-рителя в расплавленных солях. В настоящее время нельзя точно указать конц-ии, для которых становятся неприменимыми законы разб. р-ров. С. Д.

54030. Влияние гидратации ионов на коэффициенты активности в концентрированных растворах электролитов. Глюкауф (The influence of ionic hydration on activity coefficients in concentrated electrolyte solutions. Glueckauf E.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1235—1244 (англ.)

По мнению автора, теорию конц. р-ров электролитов, с учетом гидратации, целесообразнее строить на статистике объемных долей, а не молярных долей. Выражая свободную энтальпию в функции парц. объемов гидратированных ионов v_+ и v_-, автор приводит вывод двух вариантов ур-ния для коэфф. активности, содержащих дополнительные члены к $\lg f_{\pm}^{эл}$, учитывающие влияние объема гидратированных ионов. Одно из ур-ний основано на упрощающем представлении о постоянстве v_i, другое выведено без этого упрощения. Вычисленные для LiCl значения $\lg\gamma_{\pm}$ очень точно совпадают с опытными; для NaCl заметно расхождение с теорией в области конц-ий >3 моляльной. Выведено ур-ние для осмотич. коэфф. Развитые положения лежат в основе критики автором теории Стокса — Робинсона (Stokes, Robinson, J. Amer. Chem Soc., 1948, **70**, 1870): «число гидратации» по этой теории имеет аномально большие значения и меняется с природой аниона в сторону, обратную ожидаемой. В новой теории соответствующая величина, вычисленная из осмотич. данных, не имеет подобных аномалий, аддитивна и линейно зависит от ионного радиуса и от энтропии гидратации. В. А.

54031. Применение изотопов кислорода для изучения гидратации ионов. Таубе (Use of oxygen isotope effects in the study of hydration of ions. Taube Henry), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 7, 523—528 (англ.)

Рассмотрены результаты эксперим. работ автора и сотрудников (J. Chem. Phys., 1951, **19**, 602; там же, 1952, **20**, 825, 1335; J Phys. Chem. 1952, **56**, 33). Изотопный состав воды гидратных оболочек ионов и остальной воды р-ра различен и характеризуется отношением W_h^{18}/W_h^{16} и W_l^{18}/W_l^{16}, где W_h^{18} и W_h^{16} — числа молекул H_2O^{18} и H_2O^{16}, составляющих гидратные оболочки ионов, а W_l^{18} и W_l^{16} — соответствующие числа для воды, не входящей в гидратные оболочки. Величина $K=(W_h^{18}W_l^{16})/(W_h^{16}W_l^{18})$ близка к константе равновесия изотопного обмена $H_2O_h^{16}+H_2O_l^{18} \rightleftarrows H_2O_h^{18}+H_2O_l^{16}$. Установлено, что K для электролита зависит главным образом от взаимодействия катиона с ближайшими к нему молекулами воды р-ра и практически не зависит от аниона. Для солей Al^{3+}, Mg^{2+}, Li^+ и Ag^+ $K>1$, для солей Na^+ $K\approx 1$ и для солей K^+, NH_4^+ и Cs^+ $K<1$. О. С.

54032. Изучение электролитической диссоциации методом э. д. с. Часть 7. Некоторые гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов в воде. Гимблетт, Монк (E. M. F. studies of electrolytic dissociation. Part 7. Some alkali and alkaline earth metal hydroxides in water. Gimblett F. G. R., Monk C. B.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 9, 965—972 (англ.)

На основании данных э. д. с. цепи Pt, H_2/M^+, OH^-, $X^-/AgX/Ag$ определены константы диссоциации K ионных пар LiOH, NaOH, $CaOH^+$, $SrOH^+$ и $BaOH^+$ в интервале т-р 5—45° и CsCl при 25°. Для указанных в-в при 25° k равно соответственно: 0,675; 5,9; 0,043; 0,150; 0,23; 2,9. Часть 6 см. РЖХим, 1956, 50335. С. Д.

54033. Ионизация сильных электролитов. IV. Ядерный магнитный резонанс и диссоциация трифторуксусной кислоты. Худ, Редлих, Рейлли (Ionization of strong electrolytes. IV. Nuclear magnetic resonance and dissociation of trifluoroacetic acid. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2229—2230 (англ.)

Зависимость сдвига магнитного резонансного поглощения от состава для водн. р-ров CF_3COOH аналогична соответствующей зависимости для р-ров HNO_3 (РЖХим, 1955, 7205). Константа диссоциации CF_3COOH равна 1,8. Часть III см. РЖХим, 1955, 48551. С. Д.

54034. Спектрофотометрическое изучение константы диссоциации нитрогуанидинов, триазолов и тетразолов. Де-Врис, Ганц (Spectrophotometric studies of dissociation constants of nitroguanidines, triazoles and tetrasoles. DeVries John E., Gantz E. St. Clair), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 4, 1008—1010 (англ.)

Спектрофотометрически определены константы диссоциации производных нитрогуанидина, триазола и тетразола по методу Стенстрома и Гольдшмидта, особенно удобному, когда диссоциация проходит в несколько стадий. pH измерены при помощи стеклянного электрода. Величины констант ионизации K_1 и K_2 рассчитаны по ур-нию: $pK_1=pH-\lg(A_1-A^\circ)/(A'-A_1)$; $pK_2=pH-\lg(A_2-A')/(A''-A_2)$, где $A_1=(\lg I_0/I)$ — оптич. плотность (ОП) смеси ионизированного-1 и неионизированного соединений, A° — ОП неионизированных молекул, A' — ОП ионизированного-1 соединения, A_2 — ОП смеси ионизированного-1 и ионизированного-2 соединений и A'' — ОП ионизированного-2 соединения. Изучен спектр поглощения вышеуказанных в-в и их производных в области 200—400 $m\mu$ при изменении pH среды от 1 до 14. Приведены pK 21 соединения. Г. К.

54035. Влияние температуры и концентрации соли на УФ-спектры водных растворов тиосульфата и сульфита. Эймс, Уиллард (Effect of salt concentration and temperature on the ultraviolet absorption spectra of aqueous thiosulfate and sulfite. Ames Donald P., Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 13, 3267—3268 (англ.)

Установлено уменьшение коэфф. экстинкции вышеуказанных р-ров с ростом конц-ии солей Li, Na и K в области длин волн 250—270 $m\mu$, что авторы объясняют образованием ионных пар. М. С.

54036. Спектрофотометрическое изучение электролитической диссоциации. Часть I. Некоторые тиосульфаты в воде. Гимблетт, Монк (Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation. Part I. Some thiosulphates in water. Gimblett F. G. R., Monk C. B.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6, 793—802 (англ.)

Предложен спектрофотометрич. метод определения констант диссоциации в водн. р-рах ионных пар, образуемых рядом катионов с анионом $S_2O_3^{2-}$, основанный на том, что при диссоциации этих пар сильно изменяется поглощение около 300 *мμ* (см. пред. реф.) Этим методом найдены константы диссоциации при т-рах 15, 25 и 35° для $NaS_2O_3^-$, $KS_2O_3^-$, $Co(NH_3)_6S_2O_3^+$, ZnS_2O_3, MgS_2O_3, CaS_2O_3, CdS_2O_3. Полученные значения в большинстве случаев удовлетворительно согласуются со значениями, найденными другими методами. Е. С.

54037. Константы диссоциации ароматических фосфоновых кислот. II. Соединения с орто-заместителями. Джаффе, Фридман, Док (The acid dissociation constants of aromatic phosphonic acids. II. Compounds with ortho substituents. Jaffé H. H., Freedman Leon D., Doak G. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1548—1552 (англ.)

В продолжение опубликованной ранее (Часть I, РЖХим, 1954, 12523) работы потенциометрич. титрованием в воде и в 50%-ном спирте определены константы кислотной диссоциации K_1 и K_2 ряда производных бензолфосфоновой к-ты (I) с заместителем X в орто-положении. Некоторые из изученных соединений содержат также группы NH_2, NO_2, CH_3 и Cl в положении 4 или 5. Сравнение полученных величин p*K* и рассчитанных в предположении, что орто-заместитель оказывает лишь электрич. влияние на PO_3H_2-группу приводит к выводу, что между X и PO_3H_2 во многих случаях возникает водородная связь (ВС). Если X=COOH, Cl, Br, OCH_3, то PO_3H_2— донор атома H в ВС и p*K* растет. Большая величина pK_2 для C_6H_5 указывает на образование ВС, в которой донором служит PO_3H_2, а акцептором — π-электронная система бензольного ядра. Аналогичная ВС объясняет также ослабление кислотных свойств у *о*-дифениларсиновой к-ты (pK_1=4,29; pK_2=9,33) сравнительно с бензоларсиновой к-той. Если PO_3H_2-группа является акцептором в ВС, как в NH_2 и OH, кислотность усиливается и эксперим. значение p*K* меньше, чем рассчитанное. Рассчитаны реакционные константы ρ по Гаметту для рядов 4- и 5-замещенных I с X = Cl, Br и CH_3 и показано, что ρ практически не зависят от природы X. И. С.

54038. Сольватация ионов меди в водно-спиртовых смесях. I. Раствор $Cu(NO_3)_2$ в смеси вода — этиловый спирт. Минц, Либусь (Solwatacja jonow miedziowych w mieszaninach wodno-alkoholowych. I. Roztwor $Cu(NO_3)_2$ w mieszaninach wodno-etanolowych. Minc Stefan, Libus Włodzimierz), Roczn. chem. 1955, **29**, № 4, 1073—1080 (польск.; рез. англ., русс.)

Измерены коэфф. рефракции 0,130 *M* р-ра $Cu(NO_3)_2$ в смеси H_2O-C_2H_5OH при 25°. Показано, что в таких р-рах имеет место избирательная сольватация ионов меди водой, зависящая от состава р-ра. Из величины коэфф. избирательности η (отношения мольной доли одного из р-рителей в сольватном слое к его мольной доле в остальном р-ре) следует, что с увеличением содержания C_2H_5OH в р-ре (0,2—0,8 мольной доли) значения η для воды падают от 2,0 до 1,2. Установлено, что избирательная сольватация ионов меди водой не так велика, как следовало бы ожидать на основе разницы диэлектрич. постоянных H_2O и C_2H_5OH. И. Г.

54039. Электролитические константы и растворимость гуминовой кислоты, гумулона и лупулона. Спетсиг (Electrolytic constants and solubilites of humulinic acid, humulone, and lupulone. Spetsig Lars-Olov), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 9, 1421—1424 (англ.)

Титрованием горьких к-т хмеля: гуминовой к-ты (**I**), гумулона (**II**) и лупулона (**III**) описанным ранее (Back E., Steenberg B., Acta chem. scand. 1950, 4, 810) методом определены константы диссоциации K_A и произведения растворимости K_s. Для **I** при 25° $pK_S = 5{,}64$, $pK_A = 2{,}35$; при 40° $pK_S = 5{,}51$; $pK_A = 2{,}43$. Для **II** при 25° $pK_S = 9{,}00$. $pK_A = 4{,}22$; при 40° $pK_S = 8{,}86$, $pK_A = 4{,}26$. Для **III** при 25° $pK_S = 11{,}69$, $pK_A = 6{,}18$; при 40° $pK_S = 11{,}65$, $pK_A = 6{,}30$. Построена диаграмма Бьеррума растворимости **I**, **II** и **III** при различных pH р-ра и 25, 40°, а также экстраполированных по ур-нию Клапейрона величин растворимости при 0° и 100°. И. С.

54040. Скорость растворения никеля в азотной кислоте. Берг (La vitesse de dissolution du nickel dans l'acide nitrique. Berg T. G. Owe), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **54**, № 2, 154—162 (франц.)

Измерена скорость растворения Ni в HNO_3 при т-ре 0, 15, 25, 35, 45 и 65° и конц-ии к-ты *c* = 0,25—14,5 н. Образцы Ni-жести 1 × 10 × 60 или 1 × 10 × 30 *мм* помещались в сосуд с 2 *л* к-ты и периодически отбирались пробы и определялся Ni с диметилглиоксимом. Показано, что скорость растворения *v* практически не зависит от перемешивания р-ра. Кривые растворения Ni линейны, но в некоторых случаях имеют более сложный характер из-за медленного установления стационарного состояния процесса. При $c<3{,}5$ н. *v* пропорциональна $\sqrt{c}$. Из зависимости коэфф. пропорциональности от т-ры рассчитана энергия активации 12,57 *ккал/моль*. При $c>9$ н. кривые *v*(*c*) проходят через максимумы из-за пассивирования недиссоциированными молекулами HNO_3, и результаты опытов трудно воспроизводимы. И. С.

54041. Жидкий раствор галлия в желтом фосфоре. Армстронг, Ротариу (Liquid solution of gallium in yellow phosphorus. Armstrong Robert G., Rotariu George J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5350—5351 (англ.)

Определена растворимость металлич. галлия в желтом (белом) фосфоре, при 45° она составляет 0,01—0,1 *мг* Ga на 1 *мл* P_4. С. Д.

54042. Вязкое течение в пересыщенных растворах. Джха (Viscous flow in supersaturated solutions. Jha Sampat Dayal), Kolloid-Z., 1954, **137**, № 2/3, 162—163 (англ.)

Кратко излагаются результаты измерения вязкости пересыщ. р-ров $NaCH_3COO$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$ и других электролитов, а также тростникового сахара. Автор приходит к выводу, что пересыщ. р-ры электролитов не подчиняются закону Пуазейля, т. к. их вязкость уменьшается при увеличении скорости течения. Это говорит, по мнению автора, о наличии в данных р-рах определенной структуры, разрушаемой при действии внешней силы. С. Д.

См. также: Растворимость 53710, 53711, 53906—53911, 53916, 53918. Диффузия 53762, 53764, 53765, 53767, 54093. Структура р-ров 53615, 53632, 53634, 53636, 53638, 53702, 53716, 54044, 54138, 54187. Кислотно-основные равновесия 53876, 53950, 54172, 54199. Твердые р-ры 53822, 53893. Расплавы 53896. Др. вопр. 53648, 53927

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

54043. Термомеханика электропроводности. Версхаффелт (Sur la thermomécanique de la conduction électrique. Verschaffelt J. E.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 11, 742—749 (франц.)

Теоретическое исследование электрич. и термоэлектрич. явлений в проводниках на основе термодинамич. теории необратимых процессов (РЖФиз, 1955, 13626). Из 1-го и 2-го законов термодинамики с применением «принципа суперпозиции» и соотношения Онзагера получены обычные зависимости для электропроводности, эффекта Томсона, скачка потенциала на границе двух проводников и эффекта Пельтье. Рассмотрены также кинетич. и равновесные явления в проводниках 2-го рода (ионная электропроводность, концентрационные элементы, скачки потенциала на электродах). А. С.

54044. Электропроводность водных растворов нитрата лития при 25,0 и 110,0°. Кемпбелл, Дебю, Карцмарк (Conductances of aqueous lithium nitrate solutions at 25.0°C. and 110.0°C. Campbell A. N., Debus G. H., Kartzmark E. M (Canad. J. Chem., 1955, 33, № 10, 1508—1514 (англ.)

Измерены уд. электропроводность $\varkappa$, плотность и вязкость η водн. р-ров $LiNO_3$ при 25 и 110° вплоть до конц-ии $c = 14\,M$ (Клочко М. А., Григорьев И. Г., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1950, 21, 303). Кривая ($\varkappa$, c) проходит через максимум; Λ резко уменьшается с ростом c, доходя до значения 6,03 $ом^{-1}\,см^2$ при 25°. Кривая ($\Lambda\eta$, c) проходит через минимум при $c = 7,4\,M$. Кривая (Λ, c), вычисленная по ур-нию Робинсона—Стокса (РЖХим, 1955, 25863), совпадает с опытной до $c = 7M$ для 25° и до $c = 4,2M$ для 110°. При более высоких c, в согласии с прежними данными (РЖХим, 1955, 34121), наблюдается линейная зависимость Λ от $\lg c$ вплоть до таких c, при которых гидратная оболочка Li^+ уменьшается, что вызывает нарушение этой зависимости. А. Г.

54045. Электропроводность растворов хлористого серебра при температурах, близких к 0°. Гриффитс, Сток (Conductivity of silver chloride solutions in the temperature range near 0°C. Griffiths V. S., Stock D. I.), Research, 1956, 9, № 1, S4 (англ.)

Измерена зависимость силы тока I между двумя Ag-проволоками, присоединенными к слою плавленого AgCl, нанесенному на стеклянную трубку, от наложенной разности потенциалов V. Для сухого AgCl $I = 0$ вплоть до $V = 3$ *в*, при смачивании AgCl водой зависимость I от V линейна в интервале V от 0 до 3 *в*. При замерзании пленки р-ра I падает до 0. А. Г.

54046. О числах переноса ионов кальция в простейших расплавленных шлаках. Есин О. А., Кирьянов А. К., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 12, 28—34

Определялись числа переноса иона Ca^{2+} в расплавах $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}MgO$, $CaO\text{-}SiO_2$ и $CaO\text{-}Al_2O_3$ при 1450—1560° в электролизере из MgO или из алунда, в атмосфере N_2 с применением радиоактивного изотопа Ca^{45}. Установлено, что благодаря спец. конструкции среднего отделения диффузия изотопа Ca^{45} незначительна. Через 30 мин. после включения тока перенос Ca^{45} более чем в 10 раз превосходит диффузионное перемещение. Установлено, что числа переноса иона Ca^{2+} близки к 1. Б. Л.

54047. Измерение чисел переноса в чистых расплавленных солях. Дьюк, Лейти (The measurement of transport numbers in pure fused salts. Duke Frederick R, Laity Richard W.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 6, 549—552 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее (РЖХим, 1955, 18393) работы. См. также Карпачев С., Пальгуев С., Ж. физ. химии, 1949, 23, 942. Н. Х.

54048. Сродство электрона к кислороду, растворенному в воде, и термодинамика. Василеску-Карпен (Afinitatea electronilor pentru oxigenul dizolvat în apă și termodinamica. Vasilescu Karpen N.), Bul. științ. Acad. R. P. Romîne. Sec. mat. și fiz., 1955, 7, № 2, 491—493 (рум.; рез. русс., франц.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 28609) приведены ур-ния, из которых явствует, что влияние конц-ии O_2 на сродство электрона к растворенному O_2 в 6,3 раза больше, чем следует из термодинамики. И. З.

54049. Двойной электрический слой. Грехэм (Die elektrische Doppelschicht. Grahame David C.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 773—778 (нем.)

Обзор. Библ. 26 назв. П. Н.

54050. «Горб» на кривой емкости двойного электрического слоя. Грехэм (The «hump» in the capacity of the electrical double layer. Grahame David C.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 9, 1725 (англ.)

Кривая зависимости емкости C двойного электрич. слоя от потенциала E межфазовой границы Hg — р-р (разного состава) имеет при т-ре 20° на анодной части характерный «горб», который исчезает при более высоких т-рах (60—88°) и становится более ярко выраженным при 5°. Появление «горба», характер зависимости (C, E) в анодной области, а также исчезновение «горба» при повышенной т-ре, автор объясняет на основе предположения об образовании на межфазовой границе квазикристаллич. слоя из молекул воды, возникающего за счет использования водородных связей приблизительно так же, как в обычном льду. Этот слой препятствует подходу гидратированных ионов к металлу, однако не задерживает специфически адсорбирующиеся ионы. П. Н.

54051. Двойной электрический слой в метаноле. Грехэм (The electrical double layer in methanol. Grahame David C.), Z. Electrochem., 1955, 59, № 78, 740—743 (англ.)

Изучена зависимость емкости C двойного электрич. слоя (ДЭС) от потенциала E Hg в метанольных р-рах NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4F (0,1 н.) и KF (0,001; 0,01 и 0,1 н.) при 25°. В 0,1 н. р-рах все кривые (C, E) имеют минимум при $E = 0,8$ *в* (норм к. э.) и одинаковое значение C при этом E (9 μ *ф* / $см^2$). При E положительнее — 0,8 *в* ход кривых (C, E) для разных анионов различен, что автор объясняет различной специфич. адсорбцией анионов (РЖХим, 1956, 15705). На кривых (C, E) отсутствует «горб» в анодной части; автор объясняет это тем, что метанол, в отличие от воды, не образует квазикристаллич. слоя на поверхности раздела Hg — р-р (см. прел. реф.). Совпадение кривых (C, E) для р-ров с различными анионами при E отрицательнее — 0,8 *в* указывает на отсутствие их специфич. адсорбции при этих E. Эксперим. кривые (C, q) (q — заряд единицы поверхности Hg) для р-ров KF совпадают с теоретич. На кривых (C, q) для 0,01 и 0,001 н. KF имеется минимум при — 0,34 *в*, отвечающий E нулевого заряда Hg (Фрумкин А. Н., Z. physik. Chem., 1923, 103, 43; Ergebn. exakt. Naturwiss., 1928, 7, 235). Рассмотрен вопрос о природе минимума на кривых (C, E) в 0,1 н. р-рах. П. Н.

54052. Теория дифференциальной емкости двойного слоя в неадсорбирующихся электролитах. Макдоналд (Theory of the differential capacitance of the double layer in unadsorbed electrolytes. Macdonald James Ross), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 11, 1857—1866 (англ.)

Ранее (Grahame D. C., Chem. Revs, 1947, 41 441; РЖХим, 1956, 15705, 15706) экспериментально доказа-

но, что в р-рах специфически неадсорбирующихся электролитов (фтористых солей) дифференциальная емкость C_1 плотной части двойного слоя (ПЧДС) является функцией только заряда поверхности электрода и не зависит от конц-ии электролита, так как C_1 изменяется только из-за диэлектрич. насыщения и растяжения молекул воды в ПЧДС под влиянием электрич. поля. Дана теория дифференциальной емкости двойного слоя, причем автор учитывает диэлектрич. насыщение с помощью полуэмпирич. ф-лы (Grahame D. C., J. Chem. Phys., 1950, 18, 903), связывающей дифф. диэлектрич. постоянную $\varkappa$ с напряженностью поля E: $\varkappa = c + a(1 + 2bE^2)^{-1/2}$, где a, b, c — эксперим. константы. Растяжение ПЧДС учитывается с помощью ф-лы, связывающей относительное сжатие z/z° (где z и z° относятся к напряженностям поля, равным E и 0) с давлением p: $z/z^\circ = [1 + \beta p]^{-1}$ (β — константа; $p = \varepsilon E^2/8\pi$, где ε — обычная диэлектрич. постоянная). В результате для величины измеряемой емкости C_T^d получено выражение: $C_T^d = C_1^\circ \times \{[(\varkappa_1^\circ/\varkappa_1) + (\varepsilon_1^\circ/\varepsilon_1)](z/z^\circ)^2 - (\varepsilon_1^\circ/\varepsilon_1)(z/z^\circ) + \gamma E_2^* \times (\sinh V_2^*)^{-1}\}^{-1}$ (1), где индекс «0» относится к состоянию при $E = 0$, нижний индекс «1» относится к ПЧДС, нижний индекс «2» — к диффузной части двойного слоя (ДЧДС); $\gamma = \varkappa_1^\circ/(\varkappa_2^\circ z^\circ) = (\varkappa_1^\circ L_D^\circ)/(\varkappa_2^\circ x_0^\circ)$; $C_1^\circ = \varkappa_1^\circ/(4\pi x_0^\circ)$, $E_2^* = E_2/(kT/eL_D^\circ)$; $V_2^* = V_2/(kT/e)$; $z = x/L_D^\circ$; L_D° — дебаевская толщина, V_2 — падение потенциала в ДЧДС, отнесенное к потенциалу электрокапиллярного максимума. Ф-ла (1) применена к катодной части ($V_2 < 0$) емкостных кривых, снятых на Hg в р-рах NaF (РЖХим, 1956, 15706). Все неизвестные константы для ур-ния (1) были найдены из эксперим. данных для 0,01 н. NaF и с их использованием вычислены емкостные кривые для всех других конц-ий (см. также РЖХим, 1955, 7215). Удовлетворительное согласие между теорией и опытом получено для всех конц-ий, превышающих 0,01 н. Приблизительное совпадение констант, входящих в ур-ние (1), с аналогичными известными константами для воды доказывает, по мнению автора, что в рассматриваемом интервале изменения потенциала катионы адсорбируются на Hg в гидратированном состоянии. П. Н.

54053. Статический пространственный заряд в диффузном двойном слое. Макдоналд (Static space-charge effects in the diffuse double layer. Macdonald J. Ross), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 8, 1317—1322 (англ.)

Развитая ранее (Jaffé G., Ann. Physik, 1933, 16, 217) теория распределения пространственного заряда между двумя параллельными поляризованными металлич. электродами, находящимися в среде, содержащей подвижные положительно и отрицательно заряженные частицы, сопоставлена с аналогичной задачей для одного электрода (РЖХим, 1955, 54722) с целью установления границ, внутри которых вместо сложных решений, полученных Джаффе, можно использовать более простое решение, полученное в последней работе. Показано, что для подавляющего числа практически важных случаев для распределения потенциала, конц-ий и для напряженности поля в диффузионной части двойного электрич. слоя (ДЭС) можно использовать ранее приведенное решение (см. ссылку), если только расстояние между электродами превышает пятикратную длину дебаевской толщины диффузной части ДЭС. Аналогичный вывод сделан в отношении зависимости емкости ДЭС от ψ_1-потенциала. П. Н.

54054. О разностях электрических потенциалов на фазовой границе несмешивающихся жидкостей. Кальвейт, Штрелов (Über elektrische Potentialdifferenzen an der Phasengrenze nichtmischbarer Flüssigkeiten. Kahlweit M., Strehlow H.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 9, 658—665 (нем.)

С целью определения строения двойного электрич. слоя на фазовой границе (ФГ) изучена система из двух несмешивающихся жидкостей: вода, насыщ. хинолином (р-р 1) и хинолин, насыщ. водой (р-р 2) (РЖХим, 1956, 42813), в которых растворялись органич. электролиты. Измерялась разность потенциалов цепи:

Hg | Hg_2Cl_2, насыщ. KCl(H_2O) φ_1 | Р-р1 φ_2 | Р-р2 φ_3 | 0,07 н. LiCl, Hg_2Cl_2, Р-р2 φ_4 | Hg φ_5

В качестве органич. электролитов применялись: хинингидрохлорид (I), 2-фенилхинолин-4-карбоновокислый К (II) и никотиновокислый К (III), из которых составлялись солевые пары I + II и I + III, которыми насыщались р-ры 1 и 2. Путем изменения конц-ии I в смеси изменялся скачок потенциала (СП) φ_3 на ФГ. Пренебрегая малой величиной диффузионных СП φ_2 и φ_4 и определив двумя методами сумму СП ($\varphi_1 + \varphi_5$), авторы нашли, что при $x = 0{,}53$ (где x — число, пропорциональное молярной доле I в смеси) для пары I + II и $x = 0{,}35$ для пары I + III $\varphi_3 = 0$. Результаты измерения поверхностного натяжения σ на исследуемой ФГ методом взвешивания капель показали, что максимум σ обнаруживается при тех же x, при которых $\varphi_3 = 0$. При тех же x лежит нулевая точка ζ-потенциала, как было установлено путем измерения электрофоретич. подвижности капли хинолина в воде, насыщ. хинолином. Таким образом, установлено, что в отсутствие СП на ФГ исчезает ζ-потенциал, а σ приобретает максим. значение. Авторы считают, что двойной электрич. слой на ФГ хинолин/вода построен в основном из ионов. М. Г.

54055. Поляризация переменным током ячейки с двумя различными электродами. Нагаура, Сасаки (The alternating current polarization with respect to hetero-pair electrodes. Nagaura Shigeo, Sasaki Kazuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 9, 609—613 (англ.)

С целью проверки аддитивности импеданса (Z) обоих электродов при измерениях Z электролитич. ячеек с помощью мостовой схемы, в которой Z уравновешивается последовательными емкостью (C) и сопротивлением (R), измерены Z для частоты 1440 *гц* в различных ячейках с электродами из Pt, Ni, Cu и Ag, взятыми попарно в различных сочетаниях, в водн. и водно-спирт. р-рах KCl (1; 0,1 и 0,01 н.) при 0° и 28°. За исключением случая 0,01 н. р-ров, величины C и R аддитивны с точностью до ошибок опыта. И. З.

54056. Адсорбционные явления и электрохимическая кинетика. Фрумкин (Adsorptionserscheinungen und elektrochemische Kinetik. Frumkin A.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 807—818, дискусс. 818—822 (нем.); Успехи химии, 1955, 24, № 8, 933—950

Доклад на конференции Бунзеновского физ.-хим. о-ва. Обсуждена связь электрохим. процессов с адсорбционными явлениями на границе металл/р-р. Указывается на необходимость знания потенциала нулевого заряда металлич. поверхности φ_N для понимания адсорбционных явлений на металлич. поверхности. Описаны наиболее важные эксперим. методы определения φ_N и приведена таблица значений φ_N. Отмечается эксперим. необоснованность противопоставления понятий «потенцал Липпмана» и «потенциал Биллитера» (РЖХим, 1955, 42675, 42676). Отмечается зависимость кинетики электрохим. р-ций от величины и от знака заряда металлич. поверхности, а также от строения

двойного ионного слоя. Эта зависимость согласуется с предсказаниями теории и отчетливо обнаруживается при рассмотрении кинетики электровосстановления многозарядных анионов (А) и в особенности $S_2O_8^{2-}$ на капельном Hg-электроде в присутствии ионов La^{3+}, хлоридов Cs, Rb, K, Na, Li, а также на электродах из Pt, Cu, Hg, Pb, Cd в р-рах, содержащих Na_2SO_4 (РЖХим, 1956, 32112). Низкие значения энергии активации процесса восстановления $S_2O_8^{2-}$ (0,7 *ккал*) и $PtCl_6^{2-}$ (~ 0 *ккал*) в минимуме поляризационной кривой, найденные из температурной зависимости силы тока, а также теор. расчеты (Левич В. Г., Докл. АН СССР, 1949, **67**, 309) свидетельствуют о вероятности перехода электрона на А с металла при помощи туннельного эффекта при высоких отрицательных потенциалах. Автор различает 2 типа влияния адсорбции А на электрохим. кинетику. Первый тип характеризуется изменением строения двойного слоя в результате адсорбции А и сопровождается сдвигом ψ_1-потенциала в отрицательную сторону. Второй тип характеризуется наличием глубокого хим. взаимодействия адсорбированных А с поверхностью металла, вплоть до их проникновения в металлич. решетку. Первый тип адсорбции А приводит к увеличению скоростей разряда катионов благодаря увеличению их конц-ий в двойном слое (выделение водорода на Hg из кислых р-ров в присутствии Cl^-, Br^-, J^-). Второй тип адсорбции А сопровождается торможением некоторых электрохим. р-ций, которое наблюдается, напр., при электролитич. выделении водорода на Fe-электроде и при ионизации молекулярного водорода на Pt-электроде в присутствии Cl^-, Br^-, J^- (РЖХим, 1955, 28577). Как показывают результаты поляризационных измерений, поглощение железом очень малых кол-в кислорода из газовой фазы не только не пассивирует Fe, а даже несколько активирует его при последующей анодной поляризации в 0,28 н. KOH. Обсужден механизм некоторых эффектов торможения электрохим. процессов под влиянием адсорбции органич. молекул и катионов. В дискуссии участвовали Эль (Oel H. I.) и Штрелов (Strehlow H.), Ланге (Lange E.) и Фрумкин. Н. Х.

54057. Электролитическое осаждение нескольких металлов на ртутном катоде. Лиль, Еничек (Elektrolytische Abscheidung mehrerer Metalle an Quecksilberkathoden. Lihl F., Jenitschek P.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 6, 431—437 (нем.)

Электролиз (Э) сернокислых солей осуществлялся с перемешиванием Hg-катода мешалкой при $i = 0,2$ *а/см²* и различных pH. После отгонки Hg из полученной амальгамы определялось соотношение кол-в осажденных металлов в сплаве. Показано, что при изменении соотношения конц-ий солей Cu и Ni и изменении pH можно получать сплавы Cu-Ni любого состава; в случае системы Cu — Zn удается получать сплавы, содержащие до 80% Zn, в случае системы Cr — Fe — сплавы с содержанием Cr до 70%. Для систем Ni — Cr и Fe — Co не удается получить сплавы с содержанием Cr и Fe выше 20%. См. также РЖХим, 1955, 27024. Г. В.

54058. Изучение электролиза при наложении переменного тока на постоянный. Мерча, Урсу (Studii asupra electrolizei în curent ondulat. Mercea Victor, Ursu Ion), Comun. Acad. R. P. R., 1955, **5**, № 8, 1151—1160 (рум.; рез. русс., франц.)

Наложение на постоянный ток (I_-) переменного тока ($I_\sim$) с частотой 50 *гц* между Cu-катодом и Pt-сеткой (расположенной между концентрическими цилиндрическими анодом и катодом) позволило изучить явления, возникающие при электролизе р-ров $CuSO_4$ (5, 10, 15%), в зависимости как от I_-, так и от $I_\sim$, и выявить влияние последнего на электролиз. Характер поляризационных кривых при разных соотношениях I_- и $I_\sim$ показывает, что при $I_\sim \gg I_-$ поляризация отсутствует; последняя растет с увеличением I_-. Изучение катодных осадков показало, что при наложении $I_\sim$ вес катодных осадков больше, чем при электролизе с применением только I_-, что объясняется частичным выпрямлением $I_\sim$. На Pt-сетке Cu не осаждается. Я. М.

54059. О механизме действия высокомолекулярных органических добавок на катодные процессы. Левин А. И., Колеватова В. С., Укше Е. А. Коррозия и металлопокрытия. (сб. статей Уральского политехн. ин-та, № 43) Москва — Свердловск, Машгиз, 1953, 5—23

См. РЖХим, 1954, 14307, 33928, 49551.

54060. Катодное поведение заржавленной стали в щелочи. Афанасьев А. С., Чанкова Е. Н., Науч. тр. Днепропетр. металлург. ин-та, 1955, вып. 33, 419—437

Путем снятия кривых заряжения (КЗ) и поляризационных кривых исследовалось катодное поведение заржавленной стали в 8%-ном р-ре KOH в атмосфере O_2 и N_2 при 25°. КЗ, снятые при $i = 0,3-1,3$ *ма/см²*, имеют 5 участков: I — крутой подъем в интервале φ от —0,3 — 0,5 до —0,62 — 0,64 *в* (по ртутно-окисному электроду), II — слабый перегиб от —0,62 — 0,64 до —0,78 — 0,79 *в*, III — более пологий участок от —0,79 до —0,86 — 0,88 *в*, IV — крутой подъем от 0,86 — 0,88 до —1,13—1,14 *в* и V — дальнейшее незначительное падение φ. По мнению авторов, участки I и II КЗ отвечают в основном восстановлению (В) O_2, участок III — В Fe (3+) до Fe (2+), участок IV — В Fe (2+) до Fe и V — всем 4 процессам В. Сопоставление КЗ с кривыми (φ, i), снятыми в интервале i от 10^{-5} — 10^{-4} до 7—10 *ма/см²*, подтверждает эти выводы. Установлено, что ржавчина с адсорбированным O_2 является эффективным кислородным катодом лишь в начальном этапе ее катодного В. Н. П.

54061. Применимость принципа Траубе к тормозящему действию кислот жирного ряда на коррозию стали под напряжением. Смяловский М., Островская Т. Бюл. Польск. АН, Отд. 3, 1954, **2**, № 7, 353—355

Влияние к-т жирного ряда оценивалось по времени t, необходимому для разрыва Fe-проволоки диам. 0,45 *мм*, помещенной в 6 н. NH_4NO_3 при 100° и находящейся под постоянной механич. нагрузкой. Конц-ии к-т во всех случаях отвечали их максим. защитному действию. Найдено, что тормозящий эффект растет с числом С-атомов n в молекуле к-ты (масляная, капроновая, энантовая), причем $\lg t$ линейно зависит от n. Предполагается, что молекулы к-ты, адсорбируясь в соответствии с правилом Траубе на активных участках поверхности металла, повышают его гидрофобность. Е. М.

54062. Влияние жирных кислот на поляризационные кривые железа в азотнокислом аммонии. Смяловский М., Островская Т., Бюл. Польск. АН, Отд. **3**, 1955, **3**, № 1, 29—31

Исследовалось влияние добавок ряда жирных к-т (от *н*-масляной до *н*-пеларгоновой) на кинетику электродных процессов на Fe-электроде в 5 н. NH_4NO_3 (см. пред. реф.). С увеличением числа С-атомов n в к-те катодная и анодная поляризации значительно возрастают; при $i = 6,6 \cdot 10^{-4}$ *а/см²* и постоянной конц-ии добавки (0,05 *M*) сдвиг φ при введении добавки приблизительно линейно зависит от n. В случае анодной поляризации при достижении определенной i наблюдается резкое смещение φ Fe-электрода в положительную сторону, причем в присутствии жирных

к-т этот скачок φ происходил при меньшей i, чем в чистом р-ре NH_4NO_3, т. е. жирные к-ты способствуют анодной пассивации Fe. П. Щ.

54063. **Механизм электрополировки меди в растворах фосфорной кислоты. II. Механизм сглаживания. Эдуардс** (The mechanism of electropolishing of copper in phosphoric acid solutions. II. The mechanism of smoothing. Edwards J.), J. Elektrochem. Soc., 1953, **100**, № 8, 223C — 230C (англ.)

С целью проверки предположения Эванса о пассивации металла в углублениях и преимущественном растворении выступов в процессе электрополировки (Э) был изготовлен слоеный анод, состоящий из чередующихся пластинок Cu (0,1 *мм*) и слюды (0,015 *мм*). Процесс Э изолированных друг от друга выступов и углублений анода проводился в 50 об.% H_3PO_4 при 25°. Результаты осциллографич. измерений силы тока i показали, что i на выступах больше, чем в углублениях, но при переходе от режима травления к режиму Э отношение значений i почти не меняется. Теоретич. расчет и эксперим. данные по сглаживанию поверхности Cu показывают, что характер сглаживания поверхности как при Э, так и при хим. полировке металлов зависит главным образом от градиента конц-ии в диффузионном слое. Для каждой поверхности в зависимости от ее формы существует максим. эффективность сглаживания. Сообщ. I 1954, 18724. Е. З.

54064. **Факторы, влияющие на образование анодных оксидных пленок в сернокислых электролитах. Мейсон** (Factors affecting the formation of anodic oxide coatings in sulfuric acid electrolytes. Mason Ralph B.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 12, 671—675 (англ.)

Установлено, что анодные оксидные пленки, образующиеся на чистом Al в 15%-ном р-ре H_2SO_4, имеют состав $Al_2O_3 \cdot XSO_3$, где X меняется от 0,18 до 0,26 в зависимости от условий образования пленки; кол-во воды в пленке практически ничтожно. Содержание SO_3 в пленке возрастает с ростом плотности тока i и конц-ии H_2SO_4 и уменьшается с ростом т-ры. Анодная пленка, полученная из р-ра с добавкой 1% $C_2H_2O_4$, наряду с SO_3 содержит 0,2—0,4% $C_2H_2O_4$. На поверхности раздела Al/пленка выделяется значительное кол-во тепла, особенно при больших i; во избежание растворения пленки это тепло следует удалять, напр. сильным перемешиванием. Изменения напряжения и i, наблюдающиеся в течение первых 15 сек. после включения тока, позволяют сделать ряд предположений о механизме образования пленки. В. Л.

54065. **Замечания по поводу образования пористых слоев на металлах. Ландсберг** (Bemerkungen zur Bildung porenhaltiger Deckschichten auf Metallen. Landsberg R.), Wiss. Z. Univ. Greifswald Math.— naturwiss. Reihe, 1952/53, **2**, № 3, 225—227 (нем.)

Обзор по вопросу образования слоев галогенидов Ag на поверхности Ag. Библ. 17 назв. В. З.

54066. **К вопросу об энергии активации разряда иона водорода. Темкин М. И., Фрумкин А. Н.**, Ж. Физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1513—1526; поправка, там же, № 10, 1936

Дискуссионная статья. Рассмотрены возражения против теории замедленного разряда ионов водорода, выдвинутые в статье О. М. Полторака (РЖХим, 1955, 28576), и разобраны энергетич. соотношения при элементарном акте разряда. Выведено и подробно рассмотрено выражение для теплового эффекта разряда иона H^+ на металлич. электроде. Показано, что тепловой эффект электродного процесса определяется изменением электрохим. теплосодержания, а не хим. теплосодержания. Рассмотрены также вопросы об использовании ур-ния Бренстеда в теории замедленного разряда, о вычислении величины α этой теории и о взаимоотношении между ф-лами для различно определяемых энергий активации разряда, выведенными М. И. Темкиным (Ж. физ. химии, 1948, **22**, 1081) и Агаром (Agar J. N., Disc. Faraday Soc., 1947, **1**, 81). И. З.

54067. **К механизму катодного выделения водорода на ртути, серебре и меди. Геришер, Мель** (Zum Mechanismus der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Quecksilber, Silber und Kupfer. Gerischer H., Mehl W.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 10, 1049—1059 (нем.)

Потенциостатическим методом (РЖХим, 1956, 42816) определен механизм удаления адсорбированного водорода ($H_{адс}$) с поверхности электрода и установлена стадия, определяющая скорость электролитич. выделения H_2 на Hg, Cu и Ag в 0,5 M H_2SO_4. Изменение силы тока j со временем t, характеризующееся отношением $Q = j(t \to \infty) / j(t \to 0)$, обусловлено нарастанием степени заполнения (q) поверхности электрода $H_{адс}$. Неоднородность поверхности не учитывается. Абс. значение Q и зависимость его от перенапряжения η определяются соотношением между $j_{V,\eta}$ (ток разряда по р-ции Фольмера (Ф) $H^+ + e \to H_{адс}$ при $q = 0$), $j_{H,\eta}$ (ток разряда по р-ции Горичучи (Г) $H_{адс} + H^+ + e \to H_2$ при $q = 1$) и $j_{T,0}$ (скорость рекомбинации по р-ции Тафеля (Т) $H_{адс} + H_{адс} \to H_2$ при $q = 1$ и $\eta = 0$). Предельные условия: $q = 0$ при $t = 0$ и $q = \text{const}$ при $t \to \infty$. В случае механизма Ф—Г ($j_{T,0} \ll j_{H,\eta}$) при $j_{V,\eta} < j_{H,\eta}$ $Q > 1$ и стремится к 2. Если $j_{V,\eta} > > j_{H,\eta}$, тогда $Q < 1$. В обоих случаях Q мало зависит от η. При механизме Ф—Т ($j_{T,0} \gg j_{H,\eta}$) j всегда падает с t, $Q < 1$ и сильно зависит от η. Если удаление протекает одновременно по р-циям Г и Т, то $q_{t \to \infty}$ уменьшается. Авторы полагают, что поскольку Hg, Cu и Ag не растворяются в к-тах, то для них $q_{t=0} = 0$. Показано, что в случае Hg j не меняется с t. Так как q очень мало, следовательно выделение H_2 протекает по механизму Ф—Г, скорость всего процесса определяется р-цией Ф. На Cu $Q < 1$ и практически не зависит от η, $q_{t \to \infty} \sim 0{,}8$, следовательно имеет место механизм Ф—Г, скорость всего процесса определяется р-цией Г. На Ag $Q \sim 1{,}2 - 1{,}5$ и возрастает с η, $q_{t \to \infty} \sim \sim 0{,}25 - 0{,}3$. Таким образом выделение H_2 происходит по механизму Ф—Г, скорость всего процесса определяется р-цией Ф, при низких η некоторую роль играет р-ция Т. Путем расчета из эксперим. данных показано, что для Cu и Ag имеет место линейная зависимость η от $\lg j$ для р-ции Ф и Г. Результаты измерений сопротивления Hg-электрода в переменном токе (при одновременном пропускании постоянного тока) согласуются с данными потенциостатических измерений, тогда как в случае переменноточных измерений для Cu- и Ag-электродов при высоких частотах эксперим. данные не согласуются с теоретич. закономерностями, что связано, по мнению авторов, с особыми свойствами двойного электрич. слоя на твердых электродах. И. Б.

54068. **Процессы ионизации на поверхности газ—металл при высоких температурах. Антонова Л. Г., Красильщиков А. И.**, Тр. Н.-и. и проектного ин-та азотной пром-сти, 1954, вып. 4, 212—221

См. РЖХим, 1954, 39274.

54069. **Механизм аномального восстановления некоторых анионов на ртутном капельном электроде. Кивало, Лайтинен** (The mechanism of the

anomalous reduction of certain anions at the dropping mercury electrode. Kivalo P., Laitinen H. A.), J Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5205—5211 (англ.)

Для объяснения природы минимумов (М) тока на полярографич. кривых восстановления (В) некоторых анионов на ртутном капельном электроде (РКЭ) исследовалось В $PtCl_4^{2-}$ (**I**) на РКЭ и на платиновом вращающемся электроде (ПВЭ). Кроме того, испытывались $PtCl_6^{2-}$ (**II**), $S_2O_8^{2-}$(**III**),*цис*-диаминодихлорплатина-(2+) (**IV**) и $Fe(CN)_6^{3-}$ (**V**). На фоне 0,1 *M* $NaClO_4$ **I** дает на РКЭ кривые с М, в нижней части которого ток не зависит от потенциала *E* и пропорционален конц-ии **I**. Кроме того, на кривых наблюдаются два максимума, первый — обычный, а второй ~ при —0,4 *в* (насыщ. к. э.), подобно тому, как это имеет место при восстановлении $HgCl_2$, что, по мнению авторов, свидетельствует об участии в процессе восстановления **I** ионов Hg. Ход кривой в начале полярограммы **I** не зависит от pH. Площадка i_d тока после минимума, связанная с необратимым В **I**, сохраняется только при высоких значениях pH. При уменьшении pH эта площадка перекрывается резко поднимающейся волной, сдвигающейся с уменьшением pH в положительную сторону. На кривой В **I** при приближении к нижней части М ток по своей природе становится все более близким к кинетич. и в М не зависит от высоты *h* столба Hg. На ПВЭ, в отличие от РКЭ, В **I** приводит к полярограммам с «горбами», положение которых зависит от pH, что доказывает различную природу М на кривых В **I** на ПВЭ и РКЭ. Кривые В **II** на РКЭ качественно сходны, но количественно отличны от кривых для **I**. Влияние *h* на токи **II** в М свидетельствует об их диффузионной природе. Предполагается, что **II** восстанавливается через **I** в две стадии, что доказывается наличием двух волн на кривой **II**, измеренной на ПВЭ. При В **III** на РКЭ ток в М имеет кинетич. природу; на кривых наблюдаются максимумы, свойственные р-рам $HgCl_2$. **IV** также дает М на РКЭ и ПВЭ, хотя этот комплекс не имеет заряда. Авторы не обнаружили М на кривых В **V** и нашли, что $E_{1/2}$ для **V** одинаковы для РКЭ и ПВЭ (~+0,15 *в*). Волна смеси **III** и **V** на фоне 0,01 *M* NaOH показывает аддитивность волн этих соединений, взятых отдельно (**III** дает кривую с М, **V** — без М), что, по мнению авторов, говорит против объяснения появления М экспоненциальным уменьшением поверхностной конц-ии анионов в области *E*, где наблюдается М (Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М., Докл. АН СССР, 1951, **80**, 907; см. также РЖХим, 1956, 32112). Полученные данные авторы объясняют хим. окислением Hg восстанавливающимися анионами в области достаточно положительных *E*, где собственно электровосстановление анионов еще не имеет места. Окисление ртути происходит по схеме: $2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+}$, причем первая стадия идет медленно, а вторая быстро. Образовавшиеся Hg^{2+} далее реагируют с Hg, образуя Hg_2^{2+}. Такой каталитич. цикл протекает быстрее, чем диффузия анионов к поверхности электрода, и протекающий через ячейку ток электровосстановления Hg_2^{2+} контролируется диффузией анионов. С ростом отрицательного *E* скорость электровосстановления Hg_2^{2+} возрастает и эта р-ция начинает конкурировать с хим. окислением, в результате чего часть анионов остается непрореагировавшей и ток падает. В М кривой ток контролируется первой стадией хим. окисления Hg. Возрастание тока при дальнейшем сдвиге *E* в отрицательную сторону связано с действительным электровосстановлением самого аниона. Указывается, что предлагаемая теория, хотя и является общей, не всегда может объяснить появление М тока на кривых, так как М могут иметь и другую природу. Г. Ф.

54070. Фотогальванический эффект в системе тионин — тиозинамин. Хендрих (Efekt fotogalwaniczny w układzie tionina — tiosinamina. Hendrich Wacław), Roczn. chem., 1955, **29**, № 4, 1149—1151 (польск.; рез. англ.)

Потенциал (φ) Pt-электрода, погруженного в водн. р-р $1 \cdot 10^{-4}$ *M* тионин + 0,01 *M* тиозинамин (аллилтиомочевина), устанавливался в темноте в атмосфере чистого N_2 медленно (~ 20 мин.) и за это время снижался с 220 до 70 *мв* (насыщ. к. э.). При освещении р-ра проекционной лампой (500 *вт*) φ снижался до —240 *мв* и р-р обесцвечивался. Выдерживание р-ра после освещения в атмосфере N_2 в темноте не влияло на φ и окраску р-ра. При соприкосновении с воздухом φ быстро повышался и окраска восстанавливалась. См. также РЖХим, 1956, 39120. Б. К.

54071. Исследование катодного процесса в алюминиевой ванне. Антипин Л. Н., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 9, 1668—1677

Высказано предположение, что в Al-ванне выделение Al и Na происходит с образованием промежуточных продуктов — субфторидов: $AlF_2^+ + 2e = Al^+ + 2F^-$ и $Na_2F^+ + e = Na_2^+ + F^-$ с последующими р-циями $Al^+ + e = Al$ и $Na_2^+ + e = Na_2$. Для подтверждения этой гипотезы снимались катодные поляризационные кривые (ПК) в криолитном расплаве при 1050° с применением графитового электрода сравнения. На ПК электролита, ненасыщ. металлич. Al, обнаружены скачок φ и 3 перегиба. На кривой спада φ после выключения тока имеются три горизонтальных площадки. Автор приходит к выводу, что отдельные участки ПК подчиняются закономерностям, являющимся следствиями конц. поляризации и что наличие 4 перегибов на ПК может быть объяснено ступенчатым протеканием процессов выделения Al и Na с образованием катионов Al^+ и Na_2^+. На ПК, снятой в условиях насыщения электролита Al, имеются только 2 перегиба, отвечающих выделению металлич. Al и Na, так как в присутствии Al устанавливаются равновесия $2Al + Al^{3+} \rightleftarrows 3Al^+$ и $Na + Na^+ \rightleftarrows Na_2^+$. Такие равновесия означают равенство φ разряда ионов Al^{3+} и Al^+, а также φ разряда ионов Na^+ и Na_2^+, поэтому выделение обоих металлов должно происходить по р-циям: $Al^{3+} + 3e = Al$ и $2Na^+ + 2e = Na_2$. Б. Л.

54072. Изучение некоторых электрохимических явлений весовым методом. Сообщение V. Сурьма. Спинеди (Lo studio di alcuni fenomeni elettrochimici con l'impiego di un dispositivo elettro-ponderale. Nota V. Antimonio. Spinedi P), Metallurgia ital., 1953, **45**, № 8, 284—288 (итал.)

Изучены условия пассивации Sb-анода в 10%-ной HCl при различных конц-иях NaCl (4—20%). Предыдущее сообщение см. Spinedi P., Chimica e l'industria, 1951, **12**, 777. Ю. М.

54073. О пассивности железа в кислых, нейтральных и щелочных растворах. Бонхёффер (Über die Passivität des Eisens in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen. Bonhoeffer K.-F.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7-8, 594—596 (нем.)

Сопоставлением результатов прежних работ автора по изучению хим. пассивирования (П) Fe в HNO_3 с данными Франка по анодному П Fe в H_2SO_4 показано полное соответствие хим. и анодного П в сильно кислых р-рах: «фладе-потенциал» ($\varepsilon_Г$), характеризующий образование или восстановление пассивирующего

окисла, одинаков в обоих случаях, что свидетельствует об одинаковом составе поверхностных окислов для химически и анодно запассивированного Fe. На основании исследования анодного П Fe во фталатных буферных р-рах (pH от 2 до 6), а также в гликоколевых и боратных буферных р-рах (pH ≈9) и в 0,1 н. NaOH показано, что для всех значений pH границы стабильности пассивирующего окисла определяются одним и тем же значением ε_F, т. е. состав этого окисла не зависит от кислотности среды. Найдено, что в р-рах различной кислотности восстановление окисного слоя происходит только при потенциале отрицательнее ε_F. Различие состоит лишь в том, что в сильно кислых р-рах окисный слой восстанавливается до Fe, а в нейтр. и щел. р-рах — до низших окислов или смеси окислов. Отмечается, что при П Fe в нейтр. и щел. р-рах важную роль играет кислород, в значительной мере способствующий П. Г. Ф.

54074. **Структура и электрохимические свойства гидрата закиси никеля. Шишкин Н. В., Клюкина Н. Г.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 531—532

Применяя адсорбционные методы исследования, авторы нашли, что величина поверхности и кривые распределения объема пор по размерам эффективных радиусов дают достаточно полное представление о структуре $Ni(OH)_2$, применяемого в качестве активной массы отрицательного электрода щел. аккумуляторов. Установлена принадлежность $Ni(OH)_2$ к типу крупнопористых адсорбентов с преобладанием пор переходных размеров. Отмечено положительное влияние увеличения объема микропор на коэфф. использования активной массы и емкость электрода. В. Л.

54075. **Методика измерения отдельных составляющих поляризации порошкового Cd — Fe электрода. Колосов А. С.** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т. Саратов, 1955, 537—538

Для измерения отдельных составляющих поляризации порошковых электродов хим. источников тока предложено запрессовывать в электроды капиллярные хлорвиниловые трубки, при помощи которых после введения в них р-ра электролита или металлич. проводника можно определять потенциалы в различных точках электролита или активной массы. В. Л.

54076. **Видоизмененный метод измерения высоты волны на полярограммах. Субрахманья** (A modified method for measuring the waveheight of the polarogram. Subrahmanya R. S.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **38**, № 1, A26 — A32 (англ.)

Описан видоизмененный метод Тейлора (Taylor J. K., Analyt. Chem., 1947, **19**, 368) измерения высоты волны на фотографически регистрируемых полярограммах (П). Мокрая П накладывается на лист стекла и избыточная влага отжимается. Измерения высоты волны осуществляются на приспособленной для этого небольшой чертежной доске, причем в отличие от метода Тейлора положение П может изменяться, напр., до совмещения контрольной линии на П с индикаторной линией на измерителе. Для определения высоты волны (с помощью миллиметровой горизонтальной шкалы и вертикального верньера) измеряется расстояние от контрольной линии на П до верхней и нижней площадок волны. Точность измерения высоты волны ±0,25%. Метод может быть использован также для построения графиков $(\lg[i/(i_d - i)], E)$ и для определения $E_{1/2}$. С. Ж.

54077. **Применение аминосоединений в полярографии неорганических веществ. I. Полярографическое поведение двухвалентного и трехвалентного кобальта в растворах этилендиамина. Долежал** (Die Anwendung von Aminoverbindungen in der Polarographie anorganischer Stoffe. I. Polarographisches Verhalten von zwei- und dreivertigem Kobalt in Lösungen von Äthylendiamin. Doležal J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 113—122 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 22106.

54078. **Полярография гидразида малеиновой кислоты. Миллер** (The polarography of maleic hydrazide. Miller D. M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1806—1813 (англ.)

С целью использования полярографич. метода для исследования некоторых р-ций гидразида малеиновой к-ты (I) изучено полярографич. поведение I (0,1 *M*) в буферных р-рах (pH 1,21—11,70). Подобно малеиновой к-те I дает три волны: первую при pH 1,21—6,21 ($E_{1/2}$ от —0,759 до —1,163 в (насыщ. к. э.)); вторую при pH 5,51—9,18 ($E_{1/2}$ от—1,310 до—1,417 *в*) и третью при pH 7,87—11,70 ($E_{1/2}$ от —1,615 до —1,805 *в*). При pH <2 на восстановление (В) I расходуется 2 электрона, при pH >2 — один электрон; это объяснено тем, что В проходит в две стадии, одна из которых становится необратимой при возрастании pH. Первая волна соответствует В недиссоциированных молекул I, вторая волна — В одновалентных анионов I (Bridcka R., Coll. Czech. Chem. Commun., 1947, **12**, 138, 212; Chem. listy, 1950, **44**, 291), что подтверждено определением p*K* (~5,6) спектрофотометрич. путем и титрованием посредством NaOH. Появление третьей волны нельзя объяснить возникновением двухвалентного аниона I, поскольку ни титрованием NaOH, ни спектрофотометрически не удалось определить p*K* (возможно, что p*K* > 12). Л. Я.

54079. **Полярография монооксимов и диоксимов бензохинона, нафтохинона и антрахинона. Элофсон, Аткинсон** (The polarography of the monoximes and dioximes of benzoquinone, naphthoquinone, and anthraquinone. Elofson R. M., Atkinson J. G.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 1, 4—13 (англ.)

Изучено полярографич. поведение монооксима (I) и диоксима (II) бензохинона-1,4, монооксима (III) и диоксима (IV) нафтохинона-1,4; монооксима (V) и диоксима (VI) нафтохинона-1,2; монооксима (VII) и диоксима (VIII) антрахинона-9,10, а также нитрозобензола (IX) в связи с родственной структурой монооксимов и нитрозопроизводных. При pH 6—11 IX образует одну двухэлектронную обратимую волну с $E_{1/2} = +0,339—0,0584$ pH (насыщ. к. э.) в водн. р-ре и с $E_{1/2} = +0,323—0,0603$ pH в 52%-ном спирт. р-ре. На восстановление (В) II, IV, VI и VIII затрачивается 6 электронов, конечный продукт В — соответствующий диамин, что подтверждено выделением антрацендиамина после В VIII при постоянном потенциале. В кислой и щел. среде II, IV, VI и VIII образуют одну волну, высота которой пропорциональна конц-ии в пределах $(0,9—1,67)\cdot 10^{-4}$ *M*; в нейтр. среде наблюдаются две волны, более низкая из них кинетическая и выражает, вероятно, изомеризацию диоксимов на электроде перед В по схеме: $>C = NOH \rightleftarrows >C = N(H) \rightarrow O$ (нитрон-оксимная изомеризация). В идет, повидимому, по схеме: диоксим $+ 4e + 4 H^+ \rightarrow$ диимин $+ 2 e + 2 H^+ \rightarrow$ диамин. Это подтверждается тем, что в кислой среде наклон кривой ($E_{1/2}$, pH) приближается к 0,100 *в*. В щел. р-рах $E_{1/2}$ не зависят от pH. Восстановление I, III, V и VII идет по схеме: монооксим $+ 2e + 2H^+ \rightarrow$ моноимин $+ 2e + 2H^+ \rightarrow$ аминофенол. В кислой среде I, III, V образуют одну волну, при pH 9—11 — две. В 0,1 н. NaOH I и III дают одну волну, а V — две. Волна I при низких значениях pH имеет кинетич. характер, что указывает на существование таутомерии типа монооксим-нитрон или моно-

оксим-нитрозофенол. Судя по величине коэфф. наклона кривых $[E, \lg (i/i_d - i)]$, процесс В моно- и диоксимов необратим. Л. Я.

54080. **Потенциал полуволны и константа основности перинафтенона. Бекман, Силберман** (The halfwave potential and the basicity constant of perinaphthenone. Beckmann P., Silberman H.), Chemistry and Industry, 1955, № 50, 1635 (англ.)

Полярографич. исследование первой волны перинафтенона-9 (I), перинафтенон-9-карбоновой-7 к-ты (II) и ее иона, 1-оксиперинафтенона-9 (III) и его иона показало, что процесс восстановления I обратим и приводит к образованию свободного радикала — оксиперинафтила. Сравнение $E_{1/2}$, pK_a (для конъюгированной к-ты) и pK_a (для свободного радикала — енола) I—III с таковыми для бензантрона и бензальацетофенона показало, что в двух последних случаях процесс восстановления и образования конъюгированной к-ты протекает более трудно, что подтверждает предположение (Clar E. Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., 1952, Berlin) о чередующейся системе ординарных и двойных связей по кольцевой системе I. Л. Я.

54081. **К вопросу о полярографическом поведении этилендиаминтетрауксусной кислоты и 1,2-диаминциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксу ной кислоты. Матыска, Долежал, Роубалова** (Bemerkung zum polarographischen Verhalten der Äthylendiamintetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure. Matyska B., Doležal J., Roubalova D.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 107—112 (нем.; рез. русс.) См. РЖХим, 1956, 22110.

54082. **Полярография некоторых соединений серы. V. Комплексы 2,3-димеркаптопропанола с тяжелыми металлами. Зуман, Зуманова** (Die Polarographie einiger Schwefelverbindungen. V. Komplexe des 2,3-Dimercaptopropanols mit Schwermetallen. Zuman P., Zumanova R.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 123—139 (нем.; рез. русс.) См. РЖХим, 1956, 18900.

54083. **Осциллографические исследования Иоши-эффекта и вторичных процессов при низкочастотном электрическом разряде. Кхосла, Рамая** (Oscillographic studies of Ioshi effect and secondary processes in a low frequency electric discharge. Khosla B. D., Ramaiah N. A.), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 12, 1067—1077 (англ.)

54084 К. **Труды годичного собрания Международного комитета по электрохимической термодинамике и кинетике** (Annual meeting of the International Committee of electrochemical thermodynamics and kinetics. Proceedings. 6th, Poitiers, 1954, London, Butterworth's scient. Publs, 1955, XVI, 867 p., ill., 84 sh.) (англ.)

54085 К. **Электрохимия. Фурукава** (電氣化學. 古川利夫. 理工圖書, 160 頁, 250 圓), Рико-тосё, 1955, 160 стр., 250 иен

54086 К. **Об электродных потенциалах поляризованного и неполяризованного медных электродов в растворах цианистого калия. Траксель** (Über die Elektrodenpotentiale von elektrisch belasteten und unbelasteten Kupferelektroden in cyankalischen Lösungen. Diss. Trachsel Gottlieb. Zürich, Schmidberger und Müller, 1954, 77 S., ill) (нем.)

54087 Д. **Влияние алифатических и ароматических органических соединений, а также неорганических солей на характер электролитических осадков никеля. Гюнтер** (Über den Einfluß aliphatischer und aromatischer organischer Verbindungen sowie anorganischer Salze auf die Form der elektrolytischen Abscheidung von Nickel. Günther Harry. Diss. T. H., F. f. Math. und Naturwiss., Dresden, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1533 (нем.)

54088 Д. **Состав и свойства твердых продуктов, образующихся при искровом разряде в смесях метана и водяных паров или смесях метана, аммиака и водяных паров. Карр** (Composition and properties of solid products obtained by the passage of high tension sparks through mixtures of methane and water vapor or mixtures of methane, ammonia, and water vapor. Carr Winifred Cole, Doct. diss., Ohio State Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 956 (англ.)

54089 Д. **Электрохимическое изучение расплавленных смесей хлорида алюминия и галогенидов щелочных металлов. Мосс** (Electrochemical studies on molten salt mixtures of aluminum chloride and alkali halide. Moss Robert Henry. Doct. diss., Univ. Connecticut, 1955), Diss. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1325 (англ.)

54090 Д. **Определение констант скоростей процессов восстановления на струйчатом ртутном электроде. Уивер** (The determination of rate constants for reduction processes at a streaming mercury electrode. Weaver John Richard. Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 695 (англ.)

54091 Д. **Полярографическое определение скорости реакции и термодинамический потенциал. Берг** (Polarographische Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen und thermodynamisches Potential. Berg Hermann. Diss. T. H., F. f. Math. u. Naturwiss., Dresden, 1954 Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1530 (нем.)

См. также: Электроосаждение металлов 55140—55142, 55145—55147, 55149—55152. Коррозия 56831—56838, 56845—56847, 56849, 56853, 56867, 56870, 56877, 56884, 56887—56889. Полярография 53620, 53944, 54683, 54955, 54956, 54967, 56806; 16073—16079Бх, 16081Бх, 16683Бх. Хим. источники тока 55126 Электропроводность 53913, 53915, 53917, 53918, 53927, 54029, 54141, 54173, 54186. Др. вопр. 53524, 53525, 53806, 54126, 54215, 54435, 54756, 54801, 54826, 54929, 54957, 54958, 55125, 55128, 55129, 55138, 55165, 56534; 16136Бх

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

54092. **Методы и техника определения удельной поверхности путем газовой адсорбции. Джой** (Methods and techniques for the determination of specific surface by gas adsorption. Joy A. S.), Vacuum, 1953, **3**, № 3, 254—278 (англ., рез. франц.)

Критический обзор существующих методов. Рассмотрены трудности при определении адсорбционных изотерм. Кратко изложены способы вычислений. Библ. 87 назв. В. А.

54093. **Состояние металлических ионов в водных растворах и их поверхностно-химические свойства. I. Взаимодействие ионов кобальта с монослоем стеариновой кислоты. Мацуура, Кимидзука** (The state of metal ion in aqueous solutions and its surface chemical effects. I. Cobalt ion-stearic acid monolayer interaction. Matuura Ryohei, Kimizuka Hideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 9, 668—673 (англ.)

Исследованы кривые (π, A) монослоев стеариновой к-ты (**I**) на 10^{-3} *M* водн. р-ре $CoCl_2$ при разных pH и измерены их поверхностная вязкость и жесткость, а также коэфф. диффузии Co-ионов в указанном р-ре. Показано, что в щел. области с увеличением pH миним. величина A изменяется следующим образом: с 25 A^2 (pH 2—4) падает до 21 A^2 (pH 6,3), далее резко возрастает до 50 A^2 (pH 8,3), параллельно с чем увеличивается поверхностная вязкость и жесткость **I** и далее снова быстро уменьшается. При pH$>$7 коэфф. диффузии Co-иона постепенно падает с $9{,}5\cdot10^{-6}$ (pH 7) до $5{,}0\cdot10^{-6}$ *см²/сек* (pH 8,0), пока при pH$>$8,5 не начинает выпадать осадок гидроокиси. Из этих результатов авторы делают вывод, что в щел. области с возрастанием pH гидратированный Co-ион последовательно переходит в основную соль и далее образует колл. р-р гидроокиси. Колл. частицы, взаимодействуя с **I**, вызывают образование двухмерной структурной сетки, которая и обусловливает сильное его расширение и упрочнение. Подтверждением этого служит полное устранение влияния Co-иона на свойства **I** при введении в подкладку комплексообразователей: оксалата NH_4 или цитрата Na. А. Т.

54094. **Электронномикроскопическое исследование монослоев синтетических линейных полимеров. Татибана, Инокути, Инокути**, (Electron microscopic observation of monolayers of synthetic linear polymers. Tachibana Taro, Inokuchi Kiyoshi, Inokuchi Teiko), Nature, 1955, **176**, № 4493, 1117—1119 (англ.)

Сняты электронные микрофотографии с перенесенных на коллодийную подложку и оттененных хромом монослоев найлона (поли-ε-капрамида), полученных при растекании его р-ра в смеси бензола и фенола на водн. поверхности в приборе Ленгмюра. Обнаружены извилистые микроволокна толщиной 30 А. Полимеры с меньшим мол. весом дают более толстые волокна. При сжатии пленки волокна выпрямляются, ориентируясь перпендикулярно направлению сжатия. Аналогично ведут себя и другие кристаллич. полимеры, напр. ацетилцеллюлоза и поливиниловый спирт. Пленки аморфных полимеров, напр. поливинилацетата и полиметилметакрилата, не имеют волокнистой структуры; при сильном их сжатии образуются лишь складки. Б. Т.

54095. **Исследование удельной поверхности индивидуальных вяжущих веществ — цементных минералов — и ее изменений в водной среде при помощи радиоактивных индикаторов. Смирнова А. М., Зайцева Н. Г., Ребиндер П. А.,** Колл. ж., 1956, **18**, № 1,93—100

Разработан метод определения уд. поверхности S индивидуальных минералов цементного клинкера: $3CaO\cdot Al_2O_3$ (**I**), $3CaO\cdot SiO_2$, $2CaO\cdot SiO_2$ и порошка портланд-цемента в целом при их взаимодействии с водой. S определяется по площади, занятой на поверхности ионами Ca^{2+}; в качестве индикаторов используются Ca^{45} в виде гидроокиси и хлорида и Sr^{89} в виде нитрата и хлорида. Показано, что при погружении минерала в р-р идут процессы изотопного обмена, медленной диффузии Ca^{45} в кристаллич. решетку, а также адсорбции электролита. Наиболее достоверны величины, получающиеся с р-ром $Ca^{45}Cl_2$; для вышеупомянутых в-в S равна соответственно 3,1; 3,4; 2,3; 3,0 *м²/г*. S в водн. среде в 2—3 раза выше, чем S сухих порошков, определенная по сопротивлению току воздуха или по адсорбции N_2. В процессе гидратации **I** S резко возрастает из-за самопроизвольного диспергирования, достигая в первые 30—45 мин. максим. значения, в десятки раз большего, чем исходное. Затем, после 2 час., начинает преобладать процесс перекристаллизации и S уменьшается. Изотопный обмен происходит на части поверхности **I**, остающейся неизменной. Возникающая в процессе гидратации и затем вновь исчезающая поверхность избирательно адсорбирует $CaCl_2$, но не обменивает Ca^{2+}, так как на ней, повидимому, находятся лишь ионы Al и OH. И. С.

54096. **Смысл величины поверхности, вычисленной по изотермам сорбции паров воды с помощью уравнения БЭТ. Куэрк** (Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B. E. T. equation. Quirk J. P.), Soil Sic., 1955, **80**, № 6, 423—430 (англ.)

Удельная поверхность (S) почвенных коллоидов (ПК) и глин (Г), вычисленная по изотермам сорбции паров H_2O (S_{H_2O}) с помощью ур-ния БЭТ, и S, рассчитанная по поглощению этиленгликоля (ЭГ), плохо согласуются с S, определенной по изотермам низкотемпературной адсорбции N_2(S_{N_2}). Почти во всех случаях $S_{H_2O} > S_{N_2}$. Это расхождение объясняется: 1) интракристаллитным поглощением полярных молекул H_2O в местах, недоступных для молекул N_2; 2) изменением поверхностной плотности заряда Г; 3) скоплением сорбированных молекул H_2O и ЭГ вокруг катионных сорбционных центров, что препятствует плотнейшей упаковке H_2O (ЭГ). Хорошее согласие изотерм сорбции H_2O на ПК и Г с ур-нием БЭТ в интервале P/P_s 0,05—0,35 объясняется соблюдающимся в данном случае требованием теории БЭТ о различной энергии адсорбции в первом и последующих слоях. З. В.

54097. **Адсорбция нерастворимых паров на поверхности воды. Часть I. Каттинг, Джонс. Часть II. Джонс, Оттуилл** (Adsorption of insoluble vapours on water surfaces. Part I. Cutting C. L., Jones D. C. Part II. Jones D. C., Ottewill R. H.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4067—4075, 4076—4088 (англ.)

I. Путем одновременного измерения при 25° давления пара p почти нерастворимого в воде в-ва (бензол, толуол, *n*-ксилол, *н*-пентан, *н*-гексан, *н*-гептан, *н*-октан, *н*-декан, *н*-тетрадекан, циклогексан и CCl_4) и вызванного его адсорбцией на поверхности воды понижения поверхностного натяжения воды (методами максим. давления пузырьков и капиллярного поднятия) по ур-нию Гиббса вычислены изотермы адсорбции, напоминающие по форме изотермы III типа по Брунауэру, но отличающиеся от них тем, что они асимптотически приближаются к прямой $p = \text{const} > p_s$, т. е. пересекают ось p_s. Качественно подтверждены правила Траубе и Антонова; последнее — даже при $\theta < 1$. Свойства адсорбционной пленки (от долей монослоя до нескольких монослоев) соответствуют двумерному газу и могут быть приблизительно описаны ур-нием состояния типа Ван-дер-Ваальса, но с учетом взаимодействия молекул адсорбата и воды.

II. С помощью статич. метода уравновешивания погружаемой в воду вертикальной пластинки, подвешенной к обычным аналитич. коромысловым весам или прокалиброванным торзионным весам, измерено понижение σ воды при адсорбции на ее поверхности *н*-пентана, *н*-гексана, *н*-гептана, *н*- и изооктана при 0°, 7,5 и 15°, и по ур-нию Гиббса вычислены изотермы адсорбции, аналогичные изотермам, полученным в части I. Эксперим. данные хорошо описываются ур-нием Шишковского. Во всех случаях, кроме *н*-октана, при больших p/p_s происходит, повидимому, полимолекулярная адсорбция. Вычислены термодинамич. функции: ΔG (с приращением для нормальной цепи от C_5 до C_8 $\sim$420 *кал* на атом C, чем подтверждается правило

Траубе), ΔH (во всех случаях меньше теплоты конденсации) и ΔS (указывающая на потерю одной поступательной степени свободы в адсорбированном состоянии). З. В.

54098. О физической адсорбции. VIII. Мономолекулярная адсорбция аргона и азота на графитизированной саже. IX. Докритические и сверхкритические изотермы адсорбции в случае мономолекулярной адсорбции криптона на графитизированной саже. Росс, Уинклер (On physical adsorption. VIII. Monolayer adsorption of argon and nitrogen on graphitized carbon. IX. Sub-critical and supracritical adsorption isotherms for krypton monolayers on graphitized carbon black. Ross Sydney, Winkler Werner), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 4, 319—329; 330—337 (англ.)

VIII. Объемным методом сняты изотермы адсорбции Ar и N_2 при 77,8 и 90,1° К на графитизированной саже (ГС). Адсорбционные монослои Ar и N_2 на ГС ведут себя подобно нерастворимым пленкам на воде. Изотермы в соответствии с изменением физ. свойств адсорбционных слоев разделяются на три последовательные части: 1) прямолинейную (идеальный двумерный газ, изостерич. теплота адсорбции q = const) при $\theta < 0,10$; 2) выпуклую к оси давлений (подвижная адсорбционная пленка, описываемая двумерным ур-нием Ван-дер-Ваальса; q линейно возрастает с θ) при $0,10 < \theta < 0,50$ и 3) ленгмюровскую (подвижная пленка на локализованных активных местах, q = const') при $0,50 < \theta < 0,90$. По изотермам определены двумерные крит. т-ры T_c Ar и N_2.

IX. Сняты изотермы адсорбции Kr при 77,8 и 90,1° К на ГС. По изотерме для 90,1° К, сходной с изотермами Ar и N_2 на ГС, определена T_c Kr, равная 82,1° К. На изотерме для 77,8°К на участке, описываемом двумерным ур-нием Ван-дер-Ваальса ($0,10 < \theta < 0,50$), имеется разрыв непрерывности — вертикальный скачок, подтверждающий (аналогич. трехмерному) физ. смысл двумерной крит. точки. Предложен механизм адсорбции для участка с $\theta > 0,50$, описывающегося, несмотря на взаимодействие адсорбированных атомов, ур-нием Ленгмюра. Изменение q аналогично случаям Ar и N_2. Часть VII см. РЖХим, 1955, 36992. З. В.

54099. Исследование поглощательной способности нераспыляемых газопоглотителей. Любовская Э., Равдель А., Ж. техн. физики, 1954, 24, № 8, 1392—1400

Проведено исследование сорбционной способности Zr и Ti с присадкой Th по отношению к H_2 и O_2 при т-рах от комнатной до 700° на лабор. вакуумной установке, позволяющей получать разрежение $\sim 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Получены изотермы сорбции, показывающие, что циркониевый и титановый газопоглотители хорошо сорбируют H_2 и O_2 при определенных температурных условиях. Определена также величина сорбционной емкости газопоглотителей и ее зависимость от т-ры. С. К.

54100. Адсорбция из бинарных жидких смесей: влияние зольности технических активных углей. Блэкберн, Киплинг (Adsorption from binary liquid mixtures: Some effects of ash in commercial charcoal. Blackburn A., Kipling J. J.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4103—4106 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим 1956, 18935) изучена адсорбция (А) из жидких смесей C_6H_6 с CH_3COOH и А паров C_6H_6, CH_3COOH и пиридина на технич. активном угле из скорлупы кокосовых орехов (I) и его образцах, обработанных водой (II), ледяной CH_3COOH (III) и 40%-ной H_2F_2 (IV) с зольностью 4,3, 3,1, 1,7 и 0,2% для I—IV соответственно. Показано, что зола углей сильно влияет на А полярной CH_3COOH, адсорбирующейся в виде димеров, и не влияет на А C_6H_6 и (неэкстрагируемая водой зола) пиридина. Сделан общий вывод, что зола в углях, обладающая основным характером, влияет на А неорганич. солей щел. металлов из водн. и иных смесей и на А к-т, но не влияет на А оснований и в-в, в которых зола нерастворима. З. В.

54101. Адсорбционная способность активного угля по отношению к водным растворам поверхностноактивных веществ. Бернар, Дюфур (Sur le pouvoir adsorbant du charbon actif vis-à-vis de solutions aqueuses d'agents tensio-actifs. Bernard Michel, Dufour Jacques), Rev. prod. chim., 1956, 59, № 1221, 7—8 (франц.)

Адсорбция поверхностноактивных в-в (ПАВ) — алкилсульфоната натрия, бромистого триметилалкиламмония, полиоксиэтиленгликоля, бромистого цетилпиридиния, нафталинсульфоната натрия и моноэтаноламина — из 1%-ных водн. р-ров на порошкообразном и зерненом активном угле (АУ) изучалась методом экстракции адсорбированных ПАВ нагретым метанолом и сталагмометрическим определением поверхностного натяжения р-ра ПАВ до и после адсорбции. Показано, что ПАВ практически полностью адсорбируется на АУ, кинетика адсорбции зависит от свойств АУ и ПАВ. З. В.

54102. Сравнение термокинетических кривых при адсорбции ацетона на нитроцеллюлозе и на кристаллических веществах. Кальве (La thermocinétique de l'adsorption d'acétone par les nitrocelluloses comparée à celle de l'adsorption par les corps cristallisés. Calvet Édouard), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 75—77 (франц.)

В приборе оригинальной конструкции измерена кинетика выделения чистой теплоты адсорбции q ацетона (I) на образцах нитро-целлюлозы (НЦ) с различной степенью нитрации (α) и разным содержанием аморфной (А) и кристаллич. (К) составных частей. Начальная $q \approx 6$ *ккал/моль* и не зависит от α; при увеличении числа молей n адсорбированного I, приходящегося на одну ячейку C_6, q убывает, причем максимум кривой (q. n) отвечает n, совпадающему с числом атомов Н в ячейке C_6; термокинетич. кривая (q, t) по достижении максимума снижается по экспоненциальному закону. Все эти факты объясняются хим. адсорбцией I при помощи Н-связей между молекулами I и атомами Н. На кривых (q, t) не наблюдается изломов, которые отвечали бы резко различным скоростям одновременно протекающей адсорбции I на А и К, однако, предполагается, что адсорбция на А уменьшается по экспоненциальному закону, а проникновение I в К идет с постоянной скоростью и с меньшей q вследствие одновременного эндотермич. набухания. З. В.

54103. Термодинамические исследования процесса крашения хлопкового волокна. Морыганов П. В., Мельников Б. Н., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 49—60

На основании результатов равновесного крашения при т-рах 25—100° хлопкового волокна (ХВ) красителями (К): прямым диазочерным О (I), прямым фиолетовым (II), прямым голубым К (III) и хризофенилом (IV) при конц-иях К 0,1—0,5 *г/л* и NaCl 0,01—0,04 н. вычислено сродство (ΔZ°) этих К к ХВ. ΔZ° не зависит от конц-ий К и NaCl и уменьшается с повышением т-ры. Температурная зависимость константы равновесия сорбции — десорбции от т-ры подчиняется ур-нию изобары. ΔZ° увеличивается с убыванием числа SO_3H-групп и с возрастанием, в молекуле К числа групп OH и NH_2, дающих Н-связи. ΔZ_0 убывает в ряду I—IV. Крашение идет с независящим от конц-ии NaCl тепловым эффектом и с уменьшением энтропии; последнее свидетельствует о решающей роли ориента-

ции молекул К относительно макромолекул целлюлозы. З. В.

54104. **Исследование проницаемости мембран из ферроцианидов кобальта, никеля и серебра. Хасан, Малик, Бхаттачария** (Studies on the permeability of cobalt, nickel and silver ferricyanide membranes. Hasan Amir, Malik Wahid U., Bhattacharya Abahi K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 8, 501—504 (англ.)

Растворы $K_3Fe(CN)_6$ **(I)**, K_2SO_4 **(II)** и KCl **(III)** помещались в гильзы Сокслета, стенки которых были превращены в мембраны путем осаждения на них гелей феррицианидов Co, Ni и Ag. Гильзы с указанными р-рами погружались в изотоничный с ними р-р сахарозы и кол-во продиффундировавшего электролита определялось по уменьшению его конц-ии внутри гильзы. Одновременно была изучена также адсорбция **I, II** и **III** свежеосажденными феррицианидами Co, Ni и Ag. Найдено, что скорость диффузии через мембраны убывает, а адсорбция возрастает в ряду **III, II, I.** Показано также, что феррицианиды отрицательно адсорбируют сахарозу, а мембраны из них непроницаемы для р-ров сахарозы. Из всех полученных результатов только эти опыты с сахарозой находятся в согласии с теорией Банкрофта и Тинкера. Найденное же авторами соотношение между скоростью диффузии и положительной адсорбцией может быть объяснено теорией Вейзера (Weiser, J. Phys. Chem., 1930, **34**, 335, 1826), согласно которой непроницаемость мембран имеет место не только при отрицательной, но и при сильной положительной адсорбции, а та или иная степень проницаемости мембран наблюдается при промежуточных (между этими двумя крайними) значениях адсорбции. И. Г.

54105. **Природа сорбции фосфатов карбонатом кальция. Кол, Олсен, Скотт** (The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. Cole C. V., Olsen Sterling R., Scott C. O.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1953, **17**, № 4, 352—356 (англ.)

При соприкосновении р-ра фосфата с $CaCO_3$ образуется адсорбционный монослой анионов фосфата, а при высоких конц-иях р-ра вблизи частиц $CaCO_3$ выпадает осадок дикальцийфосфата или другой соли со сходными свойствами. Эти осадки обладают высокой уд. поверхностью и повышенной растворимостью сравнительно со стабильным гидроксиапатитом или фторапатитом. На кальциевых почвах существует динамич. равновесие между всеми этими формами фосфатов. Приводятся расчеты растворимости Ca-фосфатов в зависимости от присутствия посторонних солей и результаты эксперим. проверки этих расчетов. В. А.

54106. **Парофазная хроматография. Грин** (Vapour phase chromatography. Green S. W.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 372, 24—28 (англ.)

Краткий обзор, посвященный газовой (адсорбционной и газожидкостной) хроматографии. Библ. 26 назв. Н. Ф.

54107. **Успехи электрофореза на бумаге. Вундерли** (Über Fortschritte mit Papierelektrophorese. Wunderly Ch.), Chimia, 1956, **10**, № 1, 1—26 (нем.)

Продолжение ранее опубликованного обзора (РЖХим, 1954, 28615). Библ. 318 назв. Н. Ф.

54108. **Электрофорез в химической лаборатории. Кнапп** (Die Elektrophorese im chemischen Laboratorium. Knapp Alwin), Chem. Technik, 1955, **7**, № 12, 708—717 (нем.)

Обзор. Библ. 75 назв. В. А.

54109. **Хроматографическое поведение жирных кислот, в цепях которых имеется дополнительная кислородсодержащая функциональная группа. Денюэлль, Бюрне** (Comportement chromatographique des acides gras contenant une fonction oxygénée supplémentaire dans leur chaine. Desnuelle Pierre, Burnet Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 268—274 (франц.)

Для отделения и анализа продуктов окисления натуральных жиров испытаны методы хроматографии на силикагеле (безводном и пропитанном водн. аммиаком) и экстрагирования в противотоке гептана и водн. метанола, но лучшие результаты получены при хроматографии на набухшем в бензине порошке из слабовулканизованного каучука; подвижной фазой служит водн. 30 или 55%-ный р-р ацетона. Окисленные жирные к-ты выходят из колонки в головной фракции, образуя изолированный хорошо сформированный пик. В. А.

54110. **Движение пятен веществ на двухмерных радиальных хроматограммах. Айран** (Path of the substance in two-dimensional circular paper chromatogram. Airan J. W.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 5, 263—265 (англ.)

В первой стадии процесса смесь аминокислот хроматографируется на кольце из фильтровальной бумаги с отростком, служащим фитилем для восходящей подачи р-рителя. После проявления кольцо накладывается на бумажный диск из фильтровальной бумаги и производится радиальное хроматографирование обычным способом (Giri K. V., Rao A. N. A., Nature, 1952, **16**, 923); пятна компонентов расходятся по радиусам. Применяя несколько колец, проявление на каждом из которых доведено до заранее заданной степени, и перенеся их на один бумажный диск, получают после полного проявления для каждого компонента ряд закономерно расположенных пятен. В. А.

54111. **Применение широких листов фильтровальной бумаги при радиальной хроматографии в нисходящем потоке. Гангули** (Use of large filter paper sheet in circular paper chromatography by descending technique. Ganguli N. C.), Experientia, 1956, **12**, № 1, 38—39 (англ.; рез. нем.)

Применение больших листов бумаги обеспечивает лучшее разделение компонентов смесей (РЖХим, 1955, 31370), но возникают трудности с подачей р-рителя. Для их устранения автор применил прямоугольные листы размером 50 × 32 *см*; в них прорезается продольная щель с оставлением на ее середине маленькой (5 *мм*) перемычки, на которую наносится разделяемая проба; в приборе для двухмерной хроматографии на широкую сторону листа подается нисходящий поток р-рителя, радиально растекающийся ниже перемычки по остальной части листа, образуя полукруглую радиальную хроматограмму. Способ позволяет разделять аминокислоты в кол-вах до 30—40 *μг* при проявлении р-ром *н*-бутанол : уксусная к-та : вода (4 : 1 : 1). Подача р-ра регулируется так, чтобы за 24 часа р-ритель растекался на расстояние 25 *см*. В. А.

54112. **Электрофорез с градиентом плотности — новый метод разделения заряженных соединений. Свенссон, Валмет** (Density gradient electrophoresis — a new method of separating electrically charged compounds. Svensson Harry, Valmet Erkki), Science Tools, 1955, **2**, № 1, 11—13 (англ.)

С помощью аппарата для электрохроматографии (РЖХим, 1955, 34843) удается осуществить электрофорез в колонке без носителя, заполненной р-ром инертного в-ва с изменяющейся по высоте плотностью. При таких условиях образуются более устойчивые против случайных конвекционных помех границы зон разделяемых в-в, что подтверждено опытами со смесями красителей в колонке с переменной конц-ией водно-спиртового р-ра. Аналогичных результатов

можно, по мнению автора, ожидать и при создании градиента вязкости, электропроводности (или соответственно напряжения поля) или pH. В. А.

54113. **Термодинамические свойства сульфированных полистирольных ионитов, насыщенных одним катионом.** Данкан (The thermodynamic properties of sulphonated polystyrene exchangers saturated with a single cation. Duncan J. F.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 3, 293—311 (англ.)

Рассматривая катионит (К) как р-р электролита в воде, поглощенной при его набухании, автор в развитие прежних исследований (РЖХим, 1956, 559) указывает пути для определения осмотич. коэфф (φ_M) и коэфф. активности (γ_M) солевых форм К (MR) несколькими независимыми методами. Значения φ находятся или из упругостей водяного пара над набухшими MR, или по поглощению воды при замачивании MR в воде, или, наконец, по изменению объема MR в разб. р-рах солей Величины γ_M вычисляются из полученных значений φ_M путем а) применения правила Харнеда при заранее известных величинах φ_H и γ_H для чистых H-форм К; б) использования эмпирич. соотношения (для конц. р-ров): $-(1/z)(\varphi-1)+(1{,}15/z)\lg\gamma=0{,}15\,I_{MR}^{1/2}$, где z — произведение зарядностей катиона и аниона, I_{MR} — ионная сила в фазе MR; в) на основании ур-ния Гиббса—Дюгема по кривым зависимости φ_M от I_{MR}. Кроме того, независимо от φ значения γ могут вычисляться из данных по ионообменному равновесию путем использования ур-ния Гиббса—Дюгема или ур-ния равновесия Доннана. Вычисленные из литературных данных для дауэкса-50 в H, Li-, Na-, NH_4-, K-, Rb-, Cs-, Ag-, Ca-, Sr- и Ba-формах значения φ_M и γ_M и их взаимные зависимости вполне согласуются с данными для водн. р-ров солей этих катионов. Указан путь для вычисления γ смешанных солевых форм К. В. А.

54114. **К кинетике ионного обмена на катионитах. II.** Диккель, Нечецкий (Zur Kinetik des Ionenaustausches an Harzaustauschern. II. Dickel G., Niecieck i L. v.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 10, 913—917 (нем.)

В развитие предыдущей работы (часть I, РЖХим, 1955, 7273) изучена кинетика обмена щел. катионов M^+ на сульфополистирольном катионите с шарообразными зернами (леватит S-100). Скорость обменной сорбции, при т-рах 0—75° и при конц-иях р-ров 0,005 н., определялась кондуктометрич. методом. Из кинетич. данных для прямой и обратной р-ций вычислены константы равновесия обмена; они очень близки к измеренным ранее на сульфофенольном «леватите KS». В отличие от последнего сферичность зерен леватита S-100 позволяет учесть величину геометрич. поверхности катионита и определить таким образом значения отношения коэфф. диффузии D_{M^+}/D_{H^+} на основании предложенных ранее ур-ний диффузионной кинетики. Анализ результатов приводит к выводу, что при данной конц-ии р-ров кинетика обмена определяется внешне-диффузионной стадией, причем толщина адгерированного слоя жидкости у поверхности зерен оценивается в $3\cdot10^{-4}$ *см*. Отношение D_{M^+}/D_{H^+} не зависит от т-ры. В. А.

54115. **Кинетика ионного обмена в кальциевом цикле.** Хейджерти, Блисс (Kinetics of ion exchange in the calcium cycle. Hagerty P. Frank, Bliss Harding), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 6, 1255—1259 (англ.)

54116. **Влияние летучих веществ на ионообменную емкость сульфированного угля.** Датта, Мукерджи (The influence of volatile matter on the ion-exchange capacity of sulphonated coal. Datta Digbijoy, Mukherji Basanta), Sci and Culture, 1955, 21, № 4, 217 (англ.)

Установлено, что удаление летучих в-в (стандартным способом, путем нагрева до 900° в течение 7 мин.) из образцов каменного угля перед их сульфированием полностью уничтожает ионообменную способность продукта. В. А.

54117. **К вопросу об избирательном извлечении ионов из растворов.** Клячко В. А. В сб.: Теория и практика применения ионообменных материалов. М., АН СССР, 1955, 48—56

Описаны опыты получения ионитов с повышенной избирательностью к различным ионам, за счет введения в их состав комплексообразующих реагентов (Na-этилендиаминтетраацетата, ализарина, пурпурина, дитизона, диметилглиоксима, хромотроповой к-ты и дипикриламина в сульфофенол- и сульфорезорцинформальдегидные катиониты и нитрона в анионит). В отношении катионов Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ti^{4+} и K^+ ожидаемое повышение избирательности подтверждается. Отрицательные результаты получены для Al^{3+} и NO^-_3. Отмечается полная эквивалентность и обратимость обмена на модифицированных катионитах и необходимость наличия в них, наряду с комплексообразователями, и сильнокислотных сульфогрупп. Избирательность сорбции наблюдается и тогда, когда происходит восстановление сорбированного катиона до металла, как напр. Hg и Ag: сорбционная емкость катионитов по этим элементам в 2—4 раза превосходит их нормальную обменную емкость. В. А.

54118 Д. **Исследование явления прилипания стекла к поверхностям твердых тел.** Маринина В. Т. Автореф. дисс. докт. хим., н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1956

54119 Д. **Роль полифосфатов в стадии смачивания в процессе отмывания.** Шнейдер (The role of polyphosphates in the wetting step of detergency. Schneider Charles Henry. Doct. diss., Univ. Lehigh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1509 (англ.)

54120 Д. **Хемосорбция кислорода и азота на титане.** Джордж (Chemisorption of oxygen and nitrogen by titanium. George Thomas Henry. Doct. diss., Brown Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1418 (англ.)

54121 Д. **Высушивание воздуха активированной окисью алюминия в адиабатических условиях.** Гетти (Drying air with activated alumina under adiabatic conditions. Getty Robert John. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs., 1955, 15, № 9, 1578 (англ.)

54122 Д. **Исследование некоторых клешневидных бета-дикетоновых комплексов с металлами с помощью хроматографии на бумаге.** Страснер (A paper chromatographic study of some metal beta-diketone chelates. Strassner Jacob Edward. Doct. diss. Louisiana State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1309 (англ.)

54123 Д. **К теории и практике хроматографии аминокислот на бумаге.** Лот (Ein Beitrag sur Theorie und Praxis der Papierchromatographie der Aminosäuren. Loth Helmut. Diss., Math. u naturwiss. F., F. U. Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1371 (нем.)

54124 Д. **Гомогенная ионообменная мембрана карбоксильного типа.** Саврук (A homogeneous carboxylic type ion exchange membrane. Sawruk Stephen. Doct. diss., Univ. Lehigh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1508—1509 (англ.)

См. также: Поверхн. натяжение 54859. Хроматография 54174, 54723—54729, 54781, 54845, 54847, 54850, 54854, 54856, 54857, 54864, 54865, 54959. Ионный обмен 54163, 54164, 54253, 54703, 56220—56223. Электрофорез 54721, 54722, 54746, 54862. Тонкие пленки 53963

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

54125. **Оптические исследования процессов течения в коллоидных растворах. Жоли** (Recherches optiques sur les processus d'écoulement dans les solutions colloïdales. Joly M.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 65—79, Diskuss. 79 (франц.; рез. нем.)

Обзорный доклад. Библ. 178 назв. В. А.

54126. **Рентгенографическое исследование дисперсных фаз органозолей железа. Чалый В. П., Натансон Э. М.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 107—110

Электрохимическим методом (Натансон Э М., Коллоид. ж., 1947, 9, 191) в двухслойной ванне (нижний слой — 5%-ный водн. $FeCl_2$, верхний—0,2%-ная олеиновая к-та в ксилоле) с вращающимся катодом получены органозоли Fe. Рентгенографически, по ширине линии (110), определен размер первичных кристалликов (блоков) дисперсной фазы. Все рентгенограммы кристалликов отвечают низкотемпературной α-модификации Fe. При увеличении катодной плотности тока от 5 до 37—40 *а/дм²* кристаллики возрастают из-за увеличения кол-ва разряжающихся ионов металла и достигают максимума 153 A при 37,5 *а/дм²*. Дальнейшее увеличение плотности до 75 *а/дм²*. увеличивает пассивирование граней роста гидратами Fe, и размер кристалликов уменьшается. Аналогично меняется с плотностью тока размер блоков рыхлых катодных осадков Fe, получаемых обычным электролизом 5%-ного водн. $FeCl_2$: максим. размер 244A при 40 *а/дм²*. Кристаллики в рыхлом осадке больше, при равных плотностях тока, чем в органозолях Fe, из-за различия в условиях их формирования на вращающемся и неподвижном катодах. И. С.

54127. **Исследование глинистых пород при помощи конического пластометра. Горькова И. М.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 26—30

Измерение пластич. прочности (P) при помощи конич. пластометра у 7 образцов глин показало, что изменение физ. свойств (прилипание, образование трещин и т. д.) в зависимости от влажности у разных образцов наблюдается при разных *P*. Поэтому существующий метод оценки глин по числу пластичности, представляющему диапазон изменения влажности (B), в котором *P* меняется в условных пределах, нецелесообразен, так как в эти пределы попадают участки кривых $P = f(B)$, различные по физ. состоянию глин. Естественные глинистые породы обладают значительной прочностью, резко снижающейся при механич. воздействиях и изготовлении из них паст, что свидетельствует о рыхлости естественных структур и малой гидратации частиц в местах контакта. Б. Ш.

54128. **К вопросу о реологии клеев и древесины. Нараянамурти** (Some aspects of the rheology of adhesives and wood. Narayanamurti D.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 80—88 (англ.; рез. нем.)

На основании наблюдений за изменением вязкости (η) клеевых р-ров со временем (t) предлагается объяснение механизма гелеобразования. Максимум в начале кривых $\eta = f(t)$ объясняется развертыванием цепочечных молекул с последующим распадом цепей на части. Дальнейшее резкое повышение η вызвано образованием сетчатой структуры. Затвердевание клеев ускоряется с повышением т-ры и замедляется при увеличении влажности. Модуль жесткости *G* желатиновых гелей со временем растет, достигая постоянных значений, причем $G = KC^2$, где *C* — конц-ия. Приведена зависимость модуля кручения и логарифмич. декремента (ЛД) от т-ры для пленок из казеиновых, желатиновых и проламиновых клеев, полученная при помощи торзионного маятникового прибора. Упругость пленок проявляется и при измерении модуля растяжения и ползучести при постоянной нагрузке. Реологич. свойства древесины характеризуются *G* и ЛД, полученными при испытании на изгиб и кручение. Повышение т-ры и влажности снижает *G* и увеличивает ЛД. Приведены данные об изменении *G* при пропитке древесины к-тами, щелочами и экстрагировании р-рителями. Б. Ш.

54129. **Двулучепреломление в потоке как метод гидродинамического исследования; опыты в аппарате с вращающимся цилиндром при скоростях выше критической. Уэйленд** (Streaming birefringence as a hydrodynamic research tool — applied to a rotating cylinder apparatus above the transition velocity. Wayland Harold), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 10, 1197—1205 (англ.)

В динамооптиметре с вращающимся внутренним цилиндром исследовалось двойное лучепреломление при скоростях, меньших и больших критич. скорости перехода к тейлоровскому вихревому течению (Taylor G. I., Trans. Roy. Soc., 1923, **A223**, 289). При хорошо сколлимированном световом пучке были возможны колич. измерения на расстояниях до 0,1 *мм* от стенок при величинах зазора между цилиндрами 0,5, 1,0 и 2,0 *мм*. Для водн. колл. р-ра бентонита, стабилизованного $Na_4P_2O_7$, напряжения сдвига могут быть получены из измерений двулучепреломления Δn в тех случаях, когда при данном Δn угол экстинкции в исследуемом потоке является таким же, как в известном ламинарном потоке. В случае турбулентного потока это не имеет места. Для чистой жидкости (этилциннамата) при всех доступных условиях течения угол экстинкции составляет, в пределах эксперим. ошибки, 45° по отношению к линиям потока. Поэтому в данном случае (чистая жидкость) даже в турбулентном потоке Δn обусловлено главными напряжениями. В предположении, что Δn пропорционально среднему напряжению сдвига τ, удается (по Δn) построить профиль скоростей в поперечном сечении зазора и получить правильное значение скорости движущейся стенки. Таким образом в случае двумерного течения, повидимому, можно измерить τ по Δn чистой жидкости. С. Ф.

54130. **Реологические свойства печатных красок. Шахкельдян Б. Н.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 111—119

Вязкость (η) печатных красок (К) измерялась при малых скоростях сдвига ($\dot{\varepsilon}$) (10^{-4} — 10^{-5} сек.$^{-1}$) методом смещения пластинки в плоском зазоре и в ротационном вискозиметре ($\dot{\varepsilon}$ = 3—40 сек.$^{-1}$) В К из пигментов голубого фталоцианинового и желтого светопрочного (I) наблюдается наибольшая постоянная пластичная η в интервале напряжений, в 5—9 раз превышающем предел текучести. При переходе к большим ε, η снижается тем более резко, чем больше η при малых $\dot{\varepsilon}$. Изучение зависимости относительной вязкости (η / η_0) суспензий из пигментов I и милори (II) в разных олифах от конц-ии показало, что η / η_0 снижается по мере повышения степени полимеризации олиф. Повышенная стабилизирующая способность вязких олиф подтверждается измерениями предела текучести, модуля упругости и эластичности неразрушенной структуры. У К из II на алкидной и оксидированной олифах обнаружено сильно развитое структурообразование с ненормально высокой η / η_0. Указанное явление использовано для предохранения К из II на обычных олифах от затвердевания при действии на них воды, в резуль-

тате чего улучшено качество К для офсетной печати. Б. Ш.

54131. Взаимодействие двух одинаковых сферических коллоидных частиц. I. Распределение потенциала. Хоскин. II. Свободная энергия. Хоскин, Левин (The interaction of two identical spherical colloidal particles. I. Potential distribution. Hoskin N. E. II. The free energy. Hoskin N. E., Levine S.), Philos. trans. Roy. Soc. London, 1956, A248, № 951, 433—448, 449—466 (англ.)

I. С помощью электронной вычислительной машины произведен численный расчет распределения потенциала в электрич. двойном слое двух одинаковых сферич. частиц в широких пределах величин радиусов частиц, расстояний между ними и поверхностного потенциала. Для этого решения (на основе ур-ния Пуассона — Больтцмана) использован метод конечных разностей и, на основании полученных результатов произведена оценка степени точности некоторых приближенных методов, предложенных для решения рассматриваемой задачи. Показано, что применение гармонич. рядов (сферич. гармоники — единственно пригодные в случае низких поверхностных потенциалов) практически пригодно только для малых частиц и больших расстояний; в противном случае необходимо вычислять большое число членов ряда.

II. На основании выводов предыдущей части произведен численный расчет величин свободной энергии взаимодействия двух частиц. Использованы и сравнены различные эквивалентные расчетные ф-лы как для энергии взаимодействия, так и для сил отталкивания. Показано, что наиболее точным методом для принятой авторами диполярной координатной сетки является способ выражения распределения потенциала в средней плоскости. Показано, что метод Б. В. Дерягина (Acta physicochim., 1939, **10**, 333) дает хорошее приближение в широких пределах заданных параметров. Разработаны три удобных метода вычисления свободной энергии, основанных на способе Б. В. Дерягина, пригодных для больших расстояний между частицами и для больших и малых значений поверхностного потенциала. В. А.

54132. Электроосмотическое обезвоживание дисперсных систем. Григоров О. Н., Френкель И. П., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 201—210

Изучено электроосмотич. обезвоживание кварцевого порошка, увлажненного водой и р-рами KCl. Аппарат для электроосмоса представлял собой стеклянную трубку с внутренним диам. 1,8 *см*, составленную из нескольких пришлифованных секций, с электродами в виде перфорированных хлоросеребряных пластинок в крайних секциях. После прекращения вытекания воды выключали ток и, разняв прибор, послойно определяли влажность порошка. Показано, что электроосмотич. обезвоживание происходит преимущественно в прианодном слое, захватывая зону ~5 *см*. Вблизи анода влажность падает до гигроскопичности порошка. Эффективность осушки выше всего для мелкой фракции (<44 μ) и падает с увеличением размеров частиц. При увеличении конц-ии KCl от 0 до $1\cdot10^{-3}$ н. обезвоживание улучшается, дальнейшее увеличение конц-ии уменьшает общее кол-во удаленной воды. Электроосмос идет быстрее при большем напряжении V, но скорее прерывается вследствие образования сухого слоя около анода; лучший эффект дает постепенное повышение V по ступеням до 1500 *в*. Расход энергии на удаление 1 *г* воды при V = 750, 1200 и 1500 *в* равен соответственно 1728, 2556 и 4212 *вт сек*. И. С.

54133. Поведение микроскопических и субмикроскопических сферических проводящих частиц в ионизированной среде при наличии сильного электрического поля. Шалланд (Comprotement des particules sphériques conductrices microniques et submicroniques dans le champ électrique ionisé intense. Challande René), J. rech. Centre nat. rech. Scient., 1955, № 32, 291—318 (франц.)

Описана аппаратура для микроскопич. изучения процесса электроосаждения мельчайших частиц в зоне коронирующего разряда с дополнительным применением радиоактивных индикаторов и электронной микроскопии осадков. Описан прибор для распыления расплавленного стекла с образованием дисперсии мельчайших стеклянных частиц. Скорость осаждения субмикроскопич. частиц проходит через минимум по мере возрастания степени дисперсности. Практически метод может быть применен для анализа запыленности воздуха, гранулометрии порошков, изучения радиоактивных аэрозолей и для наблюдения и создания ядер конденсации во влажном воздухе. В. А.

54134. Теплота коагуляции золя сернистого мышьяка соляной кислотой. Пхансалкар (Heat of coagulation of arsenious sulphide sol with hydrochloric acid. Phansalkar Gurudas R.), J. Scient. Res. Benares Hindu Univ., 1954-1955, **5**, № 2, 111—115 (англ.)

При действии одинакового кол-ва HCl на золи As_2S_3 возрастающей конц-ии *c* (от 3,7 до 33 *г/л*) кол-во выделяющегося тепла при малых *c* (до 4,1 *г/л*) возрастает, а затем прогрессивно падает. Анализ результатов с учетом теплоты разведения к-ты показывает, что такой ход кривой обусловлен изменением теплоты коагуляции золя, возрастающей при малых *c* и уменьшающейся, вплоть до отрицательных значений, при больших *c*. Такая же перемена знака теплового эффекта наблюдается и при возрастании конц-ии коагулирующей к-ты. Л. К.

54135. О коагуляции мелких частиц в электролитах. Итиэ (A note on the coagulation of small particles in the electrolytes. Ichiye Takashi), Oceanogr. Mag., 1955, **7**, № 1, 79—86 (англ.)

Изучено влияние солености морской воды на коагуляцию мелких частиц в отложениях в устье реки Ямато в Японии. Пробы ила после высушивания разбавляли дистилл. и морской водой и определяли распределение размеров частиц седиментометрич. методом. При увеличении конц-ии соли вследствие коагуляции мелких частиц возрастает средний размер частиц и на кривой распределения образуется второй максимум. Оксалат Na пептизирует осадок. Исходя из теории коагуляции Смолуховского и принимая, что увеличение эффективного радиуса коагуляции пропорционально приросту конц-ии соли, автор выводит ур-ние $1/P = (1/P_0) + aNS$ (1), где P—% частиц с диаметром меньше определенной величины при конц-ии соли S, P_0— то же при $S = 0$, N — вес образца, a — постоянная. Ур-ние (1) подтверждается, в первом приближении, эксперим. результатами. И. С.

54136. Новое уравнение для зависимости времени коагуляции от концентрации электролита. Опыты с золем ферроцианида меди. Бхаттачария, Кумар, Бхаттачария (A new equation between the time of coagulation and electrolyte concentration — studies on copper ferrocyanide sol. Bhattacharya Amal K., Kumar Ram, Bhattacharya Abani K.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 6, 551—557 (англ.)

Изучена медленная коагуляция стабильного золя $Cu_2Fe(CN)_6$, полученного смешением р-ров $CuSO_4$ и $K_4Fe(CN)_6$ и подвергнутого затем диализу до исчезновения следов $K_4Fe(CN)_6$. Время коагуляции t в спокойно стоявшем р-ре, содержащем определенную конц-ию золя (1,19—3,38 *г/л*) и определенную конц-ию электролита (C) Li_2SO_4, $MgSO_4$ или $AlCl_3$, определялось по появлению у верхней границы прозрачного

слоя жидкости Опытами подтверждена пригодность ранее предложенного авторами (J. Indian Chem. Soc., 1952, **29**, 687; 759) ур-ния: $C = a + (m / t)(n + 1 / t)^{-1}$, где a, m и n — константы. И. Г.

54137. Рассеяние света и строение мицелл в системе додецилсульфат натрия — хлористый натрий — вода. Кушнер, Хаббард (Light scattering and micelle structure in the system sodium dodecyl sulfate — sodium chloride — water. Kushner Lawrence M., Hubbard Willard D.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 5, 428—435 (англ.)

При помощи фотометра изучено рассеяние света р-рами додецилсульфата Na в воде с конц-ией до 1%, а также в водн. р-рах NaCl. Из этих данных вычислен мицеллярный вес (МВ) детергента, составивший в водн. р-ре 11 400. В присутствии 0,06—0,2 *M* NaCl МВ возрастает до 24 000—27 000. Обсуждена зависимость МВ от конц-ии соли. Л. К.

54138. Теория строения мицелл солей с нормальной углеводородной цепью в водном растворе. Тартар (A theory of the structure of the micelles of normal paraffin chain salts in aqueous solution. Tartar H. V.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1195—1199 (англ.)

Строение мицелл (М) солей с длинной углеводородной цепью определяется взаимодействием ван-дер-ваальсовых сил между цепями и кулоновского отталкивания между полярными группами. Наиболее вероятная форма М — сфера или сплюснутый сфероид с большой полуосью, не превышающей длины вытянутой углеводородной цепи. Форма М зависит от длины цепи и площади, занимаемой полярной группой на поверхности. В гомологич. ряду эксцентриситет М увеличивается с ростом длины цепи и отношение полуосей может быть >3. Пользуясь литературными данными и результатами собственных измерений, автор рассчитал размер и форму М 21 соли в воде и в р-рах NaCl и KBr. Для образования М с полярной группой площадью 60 А² необходима цепь не менее C_8. Поверхность М сходна с жидко-растянутой пленкой на водн. р-рах. Для соли с «двойной» цепью $(C_8H_{17})(CH_3)_3 \cdot NSO_3C_{10}H_{21}$ площадь на полярную группу равна 24—36А², т. е. близка к площади, занимаемой молекулой типа олеиновой к-ты в нерастворимой конденсированной пленке на воде при давлении порядка 2 *дн/см*. При прибавлении к р-ру электролита с общим ионом диссоциация М, заряд М и толщина ионной атмосферы у полярных групп уменьшаются и поэтому ослабляется их отталкивание. Это приводит к уменьшению крит. конц-ии мицеллообразования и увеличению размеров М в присутствии электролитов. И. С.

54139. Влияние коллоидных электролитов на удаление загрязнений. Чандлер, Шелберг (The role of colloidal electrolytes in decontamination studies. Chandler Ray C., Shelberg Wesley E.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 4, 393—402 (англ.)

Методом радиоактивных индикаторов исследован процесс отмывания с металлич. поверхности, покрытой масляной краской, хлорида иттрия, меченного Y^{91}. Осадок YCl_3 наносился на поверхность высушиванием капли разб. р-ра, после чего образцы отмывались в р-рах 0,1 *M* лаурата и 0,01 *M* пальмитата калия простым погружением без размешивания. Показано, что удаление с поверхности радиоактивного загрязнения не связано с понижением поверхностного натяжения р-ров и начинается только при крит. конц-ии мицеллообразования ($c_{кр}$) мыл, быстро возрастая до максимума в области конц-ий, в 2—3 раза превышающей $c_{кр}$. Это указывает на то, что процесс отмывания сводится к адсорбционному вытеснению загрязнения с исследуемой поверхности и переходу его на поверхность мицелл. На основании измерений электропроводности р-ров при конц-иях $< c_{кр}$, при которых происходит гидролиз мыл, авторы приходят к выводу, что в очень разб. р-рах происходит образование вторичных мицелл кислых мыл. А. Т.

54140. Определение мицеллярных радиусов додекансульфоновой кислоты диффузионными опытами при 25°. Аббот, Тартар (The micellar radii of dodecanesulphonic acid as revealed by diffusion experiments at 25°. Abbott A. Doyle, Tartar H. V.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1193—1194 (англ.)

Определение радиусов мицелл (М) R_m додекансульфоновой к-ты (**I**) в водн. р-рах хлорной к-ты (**II**) произведено путем измерения средних коэфф. диффузии $\overline{D}$ методом полупроницаемой мембраны. R_m рассчитывались по ф-ле Стокса—Эйнштейна в предположении, что М имеют сферич. форму. Показано, что R_m возрастает при увеличении конц-ии как **I**, так и **II**; в 0,025 н. р-ре **I** при увеличении конц-ии **II** от 0,10 до 0,70 н. R_m возрастает с 18,2 до 39,3 А; в 0,10 н. р-ре **I**, в тех же пределах конц-ии **II**, R_m возрастает с 18,8 до 65 А; в обоих случаях до конц-ий **II** порядка 0,56 н. это возрастание носит линейный характер (до $R_m \approx 30$ А); выше этой конц-ии появляется вторая фаза и р-р начинает опалесцировать; R_m при этом быстро растет. Исходные значения R_m (18,5 А) практически равны длине цепочки **I** (19,6 А). Это подтверждает предположение о сферич. форме М; отдельные молекулы **I** в таких М расположены по радиусам сферы. С. Ф.

54141. Электропроводность водных растворов додецилтриметиламмонийсульфата при 25°. Вокс, Тартар (The electrical conductance of aqueous solutions of dodecyltrimethylammonium sulfate at 25°. Voeks John F., Tartar H. V.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1190—1192 (англ.)

Измерена электропроводность водн. р-ров додецилтриметиламмонийсульфата (**I**) при 25°. При уменьшении конц-ии c от $22{,}86 \cdot 10^{-2}$ до $0{,}42 \cdot 10^{-2}$ н. эквивалентная электропроводность λ растет от 29,58 до 94,1 *ом*$^{-1}$, $\lambda_0 = 102{,}2$ *ом*$^{-1}$. Крит. конц-ия мицеллообразования **I**, определенная по излому на кривой зависимости электропроводности от $\sqrt{c}$, равна $1{,}64 \cdot 10^{-2}$ н., т. е. выше, чем для додецилтриметиламмонийбромида. Сильно гидратированный ион SO_4^{2-} оказывает меньшее влияние на мицеллообразование, чем другие 2-валентные ионы. И. С.

54142. Изучение раствора красителя бензопурпурина 4В электронномикроскопическим и диффракционным методами. Сисидо (The study of the dispersed solution of the dye, Benzopurpurin 4B, by means of electron microscope and diffraction. Shishido Shunsuke), 新潟大學野學部研究報告, Ниигата дайгаку ригакубу кэнкю хококу, J. Fac. Sci. Niigata Univ., 1955, Ser. 1, **2**, № 1, 1—15 (англ.)

Указанными в заголовке методами изучены р-ры образца бензопурпурина 4 В (**I**), содержащего 59,3% NaCl. При растворении **I** в холодной воде образуются мутные р-ры, обладающие ясно заметной анизотропией при течении. Мутность и анизотропия не исчезают после фильтрации, но ослабляются при нагревании выше 60°. В приготовленных на холоду р-рах **I** мицеллы собраны в пучки толщиной 600—800 А и длиной 14 000—16 000 А, распадающиеся постепенно на тонкие волокна. В свежепрокипяченных р-рах **I** мицеллы незаметны. При длительном стоянии вновь появляется мутность и образуются волокнистые мицеллы. В присутствии **I** при кристаллизации NaCl преимущественно

растут те плоскости кристалла, в которых число ионов Na^+ и Cl^- неодинаково и имеется электрич. заряд. По мнению автора, NaCl образует двойной слой у гидрофильных сульфоновых и аминогрупп I в процессе роста мицелл, облегчая мицеллообразование I. И. С.

54143. **Электронно-микроскопическое исследование взаимодействия водного золя стеариновой кислоты с катионоактивными смачивателями. Рой, Бхаттачария** (An electron microscopic study on the effect of cationic wetting agents on aqueous stearic acid sol. Roy R. S., Bhattacharya D. L.), J. Indian Inst. Sci., 1955, **37**, № 4, A 254—A 257 (англ.)

С помощью электронного микроскопа изучено влияние на форму частиц 0,0003%-ного водн. золя стеариновой к-ты (I) катионоактивных мыл (в виде 1%-ных р-ров): *н*-бутилгуанидинсульфата (II), цетилпиридинийбромида (III) и триэтаноламинхлорида (IV). Объекты исследования получались высушиванием капли р-ров после их смешения. Показано, что колл. частицы I, имеющие форму вытянутых пластинок толщиной ~1—5 *мμ*, остаются практически неизменными при взаимодействии с р-ром II и резко изменяют свою форму в р-рах III и IV, обнаруживая при этом склонность к коагуляции вследствие нейтр-ции отрицательных зарядов частиц. Электрофоретич. измерения подтвердили, что подвижность частиц I падает при обработке р-ром II в наименьшей степени, а р-ром IV — в наибольшей. Частицы золя, обработанные р-ром II, частично возгоняются при электронной бомбардировке и вновь осаждаются на других участках подкладки. Это является, как предполагают авторы, результатом теплового воздействия электронов на комплекс I—II, имеющий низкую т-ру плавления, и последующего разложения комплекса и конденсации менее летучей I. А. Т.

54144. **Вязкость препаратов крахмала в водных и щелочных растворах. Княгиничев М. И., Щинникова Т. М.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 38—43

Однородные р-ры крахмала, дающие при определении вязкости воспроизводимые результаты, получены путем кипячения крахмала в воде в течение 5 мин. и последующего взбалтывания горячего р-ра (50°) в течение 15 мин. на механич. качалке при 350—400 качаниях в 1 мин. Описано также получение однородных щел. р-ров путем растворения крахмала в 1 н. NaOH при комнатной т-ре. Показано, что щел. р-ры обладают несколько меньшей вязкостью, чем чистоводные. И. Г.

54145. **Строение желатины. Пурадье** (Structure de la gélatine. Pouradier J.), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1175—1184 (франц.)

Обзорная статья. Библ. 32 назв. В. А.

54146. **Кольца Лизеганга в неоднородной среде. Измельченное стекло. Манли, Штерн** (Liesegang rings in inhomogeneous media. Powdered glass. Manley Don R., Stern Kurt H.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 5, 402—412 (англ.)

Для проверки предположения о том, что неоднородность студня желатины (I) оказывает механич. влияние на диффузию при образовании колец Лизеганга (РЖХим, 1955, 13737), к р-ру I + K_2CrO_4 добавлялось тонкоизмельченное стекло (ИС). Диффузия $AgNO_3$ в полученном студне протекала чрезвычайно медленно из-за очень малых промежутков между частичками ИС. Показано, что скорость диффузии $AgNO_3$ уменьшается с увеличением конц-ии ИС, как и в случае частично коагулированной метанолом I. Этими опытами подтверждается правильность упомянутого в начале реферата предположения, а также отсутствие специфич. адсорбционного сродства у I по отношению к ионам CrO_4^{2-} и Ag^+. На основании различного наклона прямых зависимости скорости диффузии от процента неоднородности для систем, содержащих метанол или ИС, сделан вывод, что коагулированная I оказывает меньшее сопротивление диффузии $AgNO_3$, чем ИС, т. е. что она является отчасти проницаемой для диффундирующих ионов. М. Л.

54147. **Скорость коагуляции золя кремневой кислоты и структура сухого силикагеля. Неймарк И. Е., Пионтковская М. А., Слинякова И. Б.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 61—66

Измерением кажущегося уд. веса, статич. активности по C_6H_6 и изотермы сорбции паров CH_3OH силикагелей получавшихся из кислых сред с применением разных к-т (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4, HCOOH и CH_3COOH) при различных значениях конц-ий кремневой к-ты в золе, остаточной кислотности и т-ры образования золя, показано, что эти факторы резко изменяют время до начала застудневания золя в гель, но практически не влияют на пористую структуру конечных сухих силикагелей. См. также РЖХим, 1956, 18941. З. В.

54148. **О факторах, влияющих на студнеобразующую способность пектина. Орлов С. И., Гликман С. А.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т.Саратов, 1956, 446—558

Методом Ребиндера — Вейлера (Докл. АН СССР, 1945, **49**, 354) изучены упруго-пластические характеристики (УПХ) сахаропектиновых студней, содержащих 5—12% сахара и 65—76% пектина. Показано, что УПХ студней меняются лишь в первые часы после их образования, а после 24 час. хранения остаются неизменными в течение многих дней, если образцы защищены от испарения влаги слоем масла. Изменение содержания воды на 0,2% меняет УПХ на 5%, колебания т-ры на 1° — на 3—10%. С повышением мол. веса пектина возрастает прочность студней и все УПХ. Небольшие кол-ва Al увеличивают студнеобразующую способность пектина, повидимому, вследствие частичной замены водородных связей между молекулами на ионные. При содержании Al >0,2% прочность студней и их УПХ понижаются из-за перерождения студневой структуры в коагуляционную, а при еще больших кол-вах Al — из-за понижения растворимости. И. С.

54149. **К вопросу о самопроизвольном эмульгировании. Хартунг, Райс** (Some studies of spontaneous emulsification. Hartung Homer A., Rice O. K.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 5, 436—439 (англ.)

Проверен эффект самопроизвольного эмульгирования (СЭ) *н*-ксилола в водн. р-ре хлоргидрата додециламина, обнаруженный Каминским и Мак-Бейном (Kaminski A, Mc Bain J. W., Proc. Roy. Soc., 1949, **A198**, 447). Установлено, что применение очищ. амина и различных органич. жидкостей не приводит к СЭ даже в течение большого времени стояния системы. В этом случае эмульсии образуются лишь при встряхивании, но они термодинамически неравновесны, что доказывается путем изучения условий гетерог. равновесия на основе правила фаз. По заключению авторов, для СЭ требуется присутствие примесей, вероятно, в виде ненасыщ. аминов. Л. К.

54150. **Время прилипания воздушных пузырьков к минеральным частицам при флотации и его измерение. Глембоцкий** (Timpul de aderare a bulelor de aer la particulete minerale în cursul flotaţiei şi măsurarea acestui timp. Glemboţki V. A.), An. Rom.-Sov. Metalurgie si constr. masini, 1954, **8**, № 3, 61—69 (рум.)

См. РЖХим, 1954, 49099.

54151. Теория фотофореза. Разрешенные и стоящие на очереди вопросы. Рогачек (Theorie der Photophorese. Ergebnisse und Probleme. Rohatschek Hans), Staub, 1955, № 42, 607—643 (нем.)

Обзор по теории фотофореза, являющийся продолжением обзора (РЖХим, 1955, 48658) феноменологич. характера. Н. Ф.

54152. О фильтрации аэрозолей на упрощенной модели фильтра. Галлили (A note on the filtration of aerosols by a simplified filter model. Gallily Isaiah), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 6, 558—562 (англ.)

Исследована при различных скоростях потока фильтрация монодисперсных аэрозолей диоктилфталата (радиус частиц 0,5—0,9 μ) на упрощенной модели фильтра. Фильтр состоит из металлич. трубки (диам. 5 *см*), в которую вставлен перпендикулярно к ее оси набор из 76 металлич. сеточек с диаметром проволок 0,005 *см* и расстоянием между ними 0,027 *см*; расстояние между сетками равно 0,550 *см*. Показано, что проскок аэрозоля уменьшается с увеличением размеров частиц и скорости потока (12—19 *см/сек*). Последнее связано с инерционным механизмом фильтрации. Н. Р.

54153. Исследование остатков при испарении облачных капелек. Дессан (Etude individuelle des résidus de gouttelettes de nuages. Dessens H.), Geofis. pura e appl., 1955, **31**, № 2, 124—126 (франц., англ.)

С помощью киносъемки регистрировался процесс осаждения капелек облака на тончайших паутиновых нитях диам. <0,05 μ. На увеличенных кадрах измерялись капельки и точно отмечалось их положение; после их испарения определялись размеры твердого остатка, для чего в некоторых случаях использован электронный микроскоп. Установлено, что радиусы капелек не превышают 0,30 μ; в среднем 0,05—0,15 μ. Наиболее крупные из них оставляют и наибольшие остатки, но точного соответствия размеров капелек и остатка не наблюдается. Лишь в редких случаях заметно кристаллич. строение остатка. В. А.

54154. Экспериментальная проверка уравнения свободной энергии для электрически поляризованных капель. Конский, Гантер (Verification of the free energy equation for electrically polarized droplets. O' Konski C. T., Gunther R. L.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 6, 563—570 (англ.)

Капля воды подвешивалась в горизонтальном электрич. поле на тонком (0,02 *мм*) стеклянном стержне, освещалась сбоку и фотографировалась снизу. Наблюдалось значительное удлинение капли вдоль направления поля; при небольших деформациях капля принимала форму эллипсоида. Измеренные значения эксцентриситета e этих эллипсоидов согласуются с вычисленными по теоретич. ур-нию (РЖХим, 1954, 35726). Типичный результат: при радиусе $r = 0{,}943$ *мм* и напряженности поля $E = 11{,}4$ *кв/см* измеренное значение $e = 0{,}633$, вычисленное 0,634. В диапазоне $0{,}45 \leqslant e \leqslant 0{,}70$ ур-ние хорошо аппроксимируется зависимостью $e = ArE^2 + B$, где A и B — константы. В. Д.

54155. Содержание ядер конденсации в воздухе жилых помещений. Берк, Карм, Нолан (Nucleus content of air in occupied rooms. Burke T., Carm O., Nolam P. J.), Geofis. pura e appl., 1955, **31**, № 2, 191—196 (англ.; рез. нем.)

Концентрация ядер конденсации (ЯК) в комнатном воздухе меньше, чем снаружи, если приняты меры для защиты от посторонних загрязнений (продуктов горения, табачного дыма и т. д.). ЯК не создаются за счет дыхания; установлено, что выдыхаемый воздух беднее ЯК, чем вдыхаемый. Содержание ЯК в жилых и в нежилых помещениях приблизительно одинаково. Н. Ф.

54156 Д. К вопросу о влиянии некоторых поверхностноактивных веществ на тиксотропное застудневание гидрозоля гидрата окиси алюминия. Руфимский П. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казань, 1954

54157 Д. Строение натронных мыл в ряду от бутирата до стеарата натрия. Кокотайло (The structure of the sodium soaps from sodium butyrate through sodium stearate. Kokotailo George Thomas. Doct. diss., Temple Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1419 (англ.)

54158 Д. Электрокинетические свойства гибких цепочечных полиэлектролитов. Бшара (Electrokinetic properties of flexible chain polyelectrolytes. Bsharach Lewis. Doct. diss., Ohio State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 986 (англ.)

54159 Д. Исследование распределения размеров частиц по угловой зависимости интенсивности света, рассеянного вперед. Цзинь Жинь-Хам (Particle size distributions from angular variation of intensity of forward-scattered light. Jin Ham Chin. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1361 (англ.)

54160 Д. Химия деградации коллагена. Страусс (The chemistry of the degradation of collagen. Strauss George. Doct. diss., Univ. Lehigh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1510 (англ.)

См. также: Р-ры высокополим. в-в 54630—54632, 54637, 54641, 54689, 56121. Вязкость 54919—54922, 54633—54635, 54640, 54690. Седиментация 54642, 56121. Светорассеяние 54638; Оптич. св-ва 54639. Полиэлектролиты 54640. Электрич. св-ва 54642—54644. Гели 54645, 54691, 56174. Аэрозоли 54960

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

54161. Метод получения чистого кремния. Ключников Н. Г., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 130—131; Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 264 (кит.)

При использовании алюминотермич. способа в восстановленный кремний переходит наибольшее кол-во примесей. Если кремний получают восстановлением SiO_2 металлич. Mg, то содержащиеся в последнем примеси попадают в кремний в меньших кол-вах. Для очистки кремний, полученный восстановлением SiO_2 металлич. Al или Mg, в течение 3—4 дней обрабатывался HCl, затем порошок отфильтровывался, промывался водой, обрабатывался при нагревании HF, и избыток последней удалялся выпариванием смеси с H_2SO_4. Для дальнейшей очистки Si помещался в кварцевой лодочке в кварцевую трубку и обрабатывался парами $SiCl_4$ при 1200°. Спектрально чистые препараты можно получить взаимодействием $SiCl_4$ с парами Zn с последующей обработкой продукта парами $SiCl_4$. Аналогичный метод применим для очистки бора, который прокаливают в парах BCl_3. Н. П.

54162. Получение тория высокой чистоты с помощью иодидного процесса. Вейгел, Шервуд, Кампбелл (Preparation of high-purity thorium by the iodide process. Veigel N. D., Sherwood E. M., Campbell I. E.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 12, 687—689 (англ.)

Для получения Th, содержащего ничтожное кол-во примесей неметаллич. характера, применен иодидный метод Ван-Аркеля — де-Бура. Исходные препараты с малым содержанием металлич. примесей иодировались в вакууме при 260°. Осаждение Th производилось на V-образной нити длиной ~115 *см* и диам. 0,64 *мм* при 455—485°. Осаждение начиналось при таких значениях силы тока (I) и напряжения (E), чтобы произведение $I^{1/3}\cdot E = K$ составляло 0,43 на 1 *см* длины нити. При постоянном значении E величина K доводилась до 0,63. При использовании нити указанной длины средняя скорость выделения Th составляла 10 *г/час*. В результате применения метода из препарата, содержавшего 0,115% C, 0,110% O и 0,029% N, получен кристаллич. образец V-образной формы с содержанием 0,020% C, <0,01% O и < 0,01% N. Н. П.

54163. Новый метод отделения четырехвалентного церия от трехвалентных лантанидов катионным обменом. Окабэ (陽イオン交換によるセリウムの新分離法について. 岡部美夫), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, **19**, № 11, 801—805 (япон.; рез. англ.)

Метод основан на способности Ce(4+) давать основные соли, недиссоциирующие и не поглощающиеся катионитами. Р-р нитрата Ce(4+) с примесью других лантанидов пропускали через колонку, заполненную H — NH_4 амберлитом IR-120 (с размером зерен 50—70 меш.). Немедленно вытекал р-р Ce (4+), свободный от других лантанидов. Эффективность разделения была тем выше, чем было выше значение pH р-ра. Скорость потока мало влияла на процесс разделения. Е. Т.

54164. Влияние аминополиуксусных кислот и формы катионита на разделение цериевых земель. Холлек, Хартингер (Die Wirkung von Aminopoliessigsäuren und der Austauscherform auf die Trennung von Ceriterden. Holleck L., Hartinger L.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 19, 586—589 (нем.)

Изучено разделение смесей редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы на катионите нальцит HCR при помощи этилендиаминтетрауксусной к-ты (**I**), *о*-циклогександиаминтетрауксусной к-ты (**II**), ββ'-диаминоэтилового эфира тетрауксусной к-ты (**III**) и этиленгликоль-*бис*-β-аминоэтилового эфира тетрауксусной к-ты (**IV**). Установлено возрастание разделяющей способности в-в при одинаковом pH в ряду: **I** < **II** < **III** < **IV**. На примере 0,5%-ного р-ра нитрилотриуксусной к-ты (**V**) показано повышение степени разделения при уменьшении pH от 5,4 до 4,2. Найдено, что оптимальное для разделения значение pH р-ра тем ниже, чем прочнее комплексное соединение РЗЭ с данным аддендом. Разделяющая способность **V** выше, чем у лимонной к-ты; при разделении одной и той же смеси в присутствии лимонной к-ты удалось выделить всего лишь 44% чистого Nd, а в присутствии **V** 83%. Установлено, что на катионите в NH_4-форме процесс хроматографич. разделения смесей РЗЭ происходит несколько быстрее, чем на H-катионите вследствие большего сродства NH_4-иона к катиониту. Выходные кривые на катионите в K-, Na- и NH_4-формах практически тождественны; кривые на катионите в Ca-форме напоминают кривые на H-катионите. М. С.

54165. Изучение регенерации урана из карбонатных растворов. Часть I. Осаждение едким натром. Бхатнагар, Муртхи (Studies in the recovery of uranium from carbonate solutions. Part I. Precipitation with caustic soda. Bhatnagar D. V., Murthy T. K. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B — C**) **14**, № 11, A572—A576 (англ.)

Небольшие кол-ва U (до 0,1%) можно извлечь из руды действием р-ра Na_2CO_3. Образующийся при этом комплекс $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ разрушают действием NaOH и выделяющийся осадокураната и диураната натрия отфильтровывают. Полнота и скорость осаждения U возрастают с ростом конц-ий NaOH и U в р-ре и уменьшаются с повышением конц-ии Na_2CO_3 или т-ры р-ра. Для достижения достаточно полного осаждения (~97% U) р-р должен содержать не менее 2 *г/л* U. Для получения хорошо фильтрующихся осадков и резкого снижения мешающего влияния ванадата Na на полноту выделения уранатов рекомендуется производить осаждение при 80°. Н. П.

54166. Об образовании окиси серебра при разложении нитрита серебра. Оза (A note on the production of silver oxide in the decomposition of silver nitrite. Oza T. M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 617—618 (англ.)

Из продуктов термич. разложения $AgNO_2$ в атмосфере O_2 при 130° и давл. 11 *см* рт. ст. выделена Ag_2O, что подтверждает предложенную ранее (Oza T. M., Shah, J. Univ. Bom., 1942, **11**, № 3, 75) схему первой стадии разложения нитритов: $2\ MNO_2 \rightleftarrows M_2O + NO + NO_2$. Затем Ag_2O реагирует с NO, образуя нитрат и нитрит (поэтому образование Ag_2O не наблюдалось некоторыми исследователями). При быстром разложении $AgNO_2$ при 550° на воздухе Ag_2O может получиться также при окислении первоначально образующегося тонкодисперсного металлич. Ag. И. С.

54167. Получение нормальной гидроокиси четырехвалентного церия. Мусатх (Preparation of normal ceric hydroxide. Moosath S. S.), Current Sci., 1956, **25**, № 1, 14 (англ.)

Гидроокись церия (3+), полученная взаимодействием $Ce(NO_3)_3$ с NH_4OH, была окислена перекисью водорода и оставлена на ночь. Выделившийся осадок светложелтого цвета был отфильтрован, отмыт от примесей и отжат между листами фильтровальной бумаги. Затем осадок был дважды промыт диоксаном при помощи декантации, отфильтрован, после этого промыт чистым сухим петр. эфиром (30—75°) и высушен в токе сухого воздуха, свободного от CO_2. Был получен порошок желтого цвета. Данные хим. анализов соответствовали ф-ле $Ce(OH)_4$ или $CeO_2\cdot 2H_2O$. Те же результаты были получены, когда в качестве промывной жидкости применялся абс. спирт или сухой эфир. Е. Т.

54168. Образование металлического титана при алюминотермическом восстановлении двуокиси титана. Дамодаран, Гупта (Formation of metallic titanium by the alumino-thermic reduction of titanium dioxide. Damodaran V., Gupta J.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B—C**) **14**, № 10, B539 (англ.)

Стехиометрическую смесь анатаза и Al-порошка поджигали запалом Mg + $KClO_3$ в закрытом выложенном асбестом тигле. После восстановления, идущего без доступа воздуха, образовались черные хрупкие куски. На дебаеграммах продукта р-ции наблюдались четкие линии, соответствующие металлич. Ti и Al_2O_3, и слабые линии MgO и TiO_2. И. С.

54169. Получение соединений редкоземельных элементов и тория из монацита. III. Получение чистого нитрата тория. Пилкингтон, Уайли (Production of lanthanon and thorium compounds from monazite. III. Preparation of pure thorium ni-

trate. Pilkington E. S., Wylie A. W.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 10, 568—580 (англ.)

Ториевый концентрат, выделенный из монацита ранее описанным методом (часть II, J. Appl. Chem., 1952, **2**, 265), представляет собой комплексный оксалат Th с примесью 1,90% окислов редкоземельных элементов (РЗЭ), 4,60% Na_2O, 10% P_2O_5 и 6,3% SO_3. Для удаления основной массы фосфатов концентрат перемешивают 1 час при 80° с 2 н. H_2SO_4 с добавкой $H_2C_2O_4$ (**I**), осадок отфильтровывают при 80°, еще раз обрабатывают 2 н. H_2SO_4, но без добавки **I**, затем промывают 2 н. H_2SO_4 с 1% **I**. Полученный оксалат превращают в гидроокись нагреванием при 80° в течение 30 мин. с 10%-ным избытком NaOH. Осадок промывают холодной водой и растворяют в избытке 66%-ной HNO_3 (**II**). Р-р разбавляют, чтобы конц-ия **II** составляла 1 н., а ThO_2 80 *г/л* и приливают к р-ру **I** (400 *г/л*), нагретому до 80°. Промытый водой осадок $Th(C_2O_4)_2$ содержит лишь 0,0015% P_2O_5 и 0,21% окислов РЗЭ. Его растворяют при кипячении в 66%-ной **II** в присутствии добавок $Mn(NO_3)_2$. Конц-ию свободной **II** в полученном р-ре доводят до 30 *г/л*, ThO_2— до 50 *г/л* и добавляют 20 *г/л* NH_4NO_3. Для отделения Th от РЗЭ р-р нагревают до 60° и осаждают наднитрат тория (**III**), медленно добавляя избыток 30%-ной H_2O_2, а затем приливая 10 н. р-р NH_3 до pH 1,0—1,2. Осадок **III**, промытый р-ром **II** с pH 1,0—1,2 + 1% H_2O_2, содержит только 0,01% окислов РЗЭ. **III** растворяют в 66%-ной **II**, р-р упаривают и нитрат Th кристаллизуют. Выход Th 97%. Если концентрат представляет собой фосфат Th, его сначала переводят в оксалат нагреванием до 80° с 1 н. **II** с добавкой **I** и из осадка извлекают фосфат двукратной обработкой 2 н. H_2SO_4 без **I**, а затем повторяют вышеописанные операции. Указанные приемы применяют и при переработке смешанных концентратов. Н. П.

54170. Реакционная способность и строение двуокиси азота. Грей, Йоффе (The reactivity and structure of nitrogen dioxide. Gray Peter, Yoffe A. D.), Chem. Revs, 1955, **55**, № 6, 1069—1154 (англ.)

Обзор. Библ. 441 назв. А. Н.

54171. О получении иодидов металлов действием расплавленного иодида алюминия на окислы. Пентаиодид тантала и трииодид ниобия. Шеньо (Sur la préparation des iodures métalliques par action de l'iodure d'aluminium fondu sur les oxydes. Pentaiodure de tantale et triiodure de niobium. Chaigneau Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 2, № 263—265 (франц.)

Реакцию между AlJ_3 и окислами металлов проводили в трубке из стекла пирекс, заплавленной под вакуумом. При нагревании смеси Ta_2O_5 с AlJ_3 до 230—235° в течение 24 час. образовывался кристаллич. продукт, сублимировавшийся при 350° в виде длинных игольчатых кристаллов с бронзовым оттенком. Состав кристаллов отвечал ф-ле TaJ_5. Нагреванием смеси Nb_2O_5 с AlJ_3 до 230—300° в течение 24—48 час. и последующей фракционированной отгонкой продуктов р-ции выделены гексагональные рубиново-красные кристаллы $NbOJ_3$ и черные гексагональные кристаллы менее летучего NbJ_3. Выход последнего почти в 100 раз превышает выход $NbOJ_3$. Описанный метод применен для получения иодидов Co, Ni, Be, Ti, U, Zr, V и редкоземельных элементов. Н. П.

54172. Амфотерные свойства двуокиси теллура. Исса, Авад (The amphoteric properties of tellurium dioxide. Issa I. M., Awad S. A.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 11, 948—951 (англ.)

TeO_2 обладает свойствами амфолита с изоэлектрич. точкой, соответствующей миним. растворимости, при pH 3,8. Растворимость TeO_2 в различных р-рителях невелика; наибольшего значения ($1{,}02 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* при 25°) она достигает в 1 н. HCl. Величина pH р-ра (до pH 7) незначительно влияет на растворимость TeO_2. Из измерений растворимости и pH вычислены константы кислотной и основной диссоциации H_2TeO_3; найдены значения соответственно $1{,}4$—$4{,}3 \cdot 10^{-6}$ и $3{,}1 \cdot 10^{-11}$. А. Н.

54173. Азид одновалентного таллия. Реакционная способность, строение и термохимия. Грей, Уоддингтон (Thallous azide: reactivity, structure and thermochemistry. Gray Peter, Waddington T. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1555—1556 (англ.)

Чистый твердый TlN_3 (**I**) разлагается без индукционного периода. Облучение **I**, ведущее к образованию металлич. Tl на поверхности частицы, не изменяет скорости разложения при 325°. Выше т-ры плавления разложение **I** идет по р-ции 1-го порядка Энергия активации разложения **I** составляет ~ 40 *ккал/моль*. Примесь 18% сульфида Tl уменьшает т-ру, при которой **I** взрывает, от 490 до 420° и увеличивает скорость разложения жидкого **I**. Электропроводность твердого **I** равна $5{,}9 \cdot 10^{-5}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 275°. **I** изоморфен с KN_3 и RbN_3 (Hendricks S. B., Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1925, **47**, 2904; Frevel L. K., Z. Kristallogr., 1936, **94**, 197; J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 779; Gunther P., Porger J., Rosbaud P., Z. phys. Chem., 1930, **B6**, 459); *a* 6,23, *c* 6,88 A. Значения ΔH^0_{298} образования **I**: найденное из ΔH осаждения и ΔH образования водн. иона N_3^- 55,78 *ккал/моль*; из данных измерений э.д.с. вместо ΔH осаждения 55,65 *ккал/моль*. Энергия решетки **I** (с использованием $\Delta H^0_{298} = 55{,}65$) равна 163,5 *ккал/моль*. Высокая ионная электропроводность, величина ΔH^0_{298}, отсутствие индукционного периода при разложении и чувствительность к анионным примесям указывают на сходство **I** с азидом Ag (РЖХим, 1956, 35382) и отличие **I** от азидов щел. и щел.-зем. металлов. И. С.

54174. Неорганическая хроматография на целлюлозе. XVI. Получение U_3O_8 высокой чистоты из урановой смолки. Арден (Inorganic chromatography on cellulose. XVI. The preparation of highly purified triuranium octaoxide from pitchblende. Arden T. V.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 10, 539—543 (англ.)

Усовершенствован предложенный ранее (Burstall F. H., Wells R. A., Analyst, 1951, **76**, 396) метод получения чистого U_3O_8 из урановой смолки. Исходная руда содержала 57,3% U_3O_8, 6% Pb, <1,5% Fe, Cu, Ni, Co, Mn, V, Mo, Na, Ti, Al, P, SO_4 и CO_3 и следы Sn, As, Ag, Au, W. Обработкой 20%-ным избытком HNO_3 (*d* 1,42) переводят U в уранилнитрат и экстрагируют эфиром, содержащим 3% HNO_3. Экстракт пропускают через колонку с активированной целлюлозой, задерживающей примеси Первая половина элюата содержит 98% U и свободна от примесей. Вторую половину элюата, содержащую до 2% U и некоторое кол-во прошедших через колонну примесей, пропускают через вторую колонну с целлюлозой. Элюат разбавляют водой, отгоняют эфир, выпаривают досуха и сжигают при 950°. Общий выход U превышает 99,9%, суммарное содержание примесей не превосходит 200 ч. на 1 млн., из них половину составляет SiO_2. Полученный U_3O_8 может служить аналитич. и спектрографич. стандартом. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 7105. И. С.

54175. Экстракция уранил-иона теноилтрифторацетоном. Уолтон, Баркер, Байфлит (The extraction of the uranyl ion by thiophenoyl trifluoroacetone. Walton G. N., Berker F.,

Byfleet G.), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1955, N C/R 768, 19 pp., ill.) (англ.)

Исследовано изменение экстрагируемости UO_2^{2+} из водн. азотнокислого р-ра в бензольный слой с помощью тиофеноилтрифторацетона (НТ) в зависимости от конц-ий $UO_2(NO_3)_2$ (I), НТ и к-ты. Данные по экстрагируемости выражены через конц-ии и коэфф. активности компонентов р-ра; для интерпретации результатов предположено промежуточное образование комплекса состава UO_2T_2 (II). Вычислены коэфф. активности UO_2^{2+} в водн. фазе и II в бензоле. Найдено, что активности в водн. и в бензольной фазах уменьшаются с ростом конц-ии НТ. Комплекс II получен добавлением р-ра НТ в CH_3OH к бензольному или водн. р-ру I в виде кристаллов, содержащих ~ 2 молекулы H_2O, разлагающихся при нагревании и в присутствии следов влаги. Результаты потенциометрич. титрования НТ, I и смеси НТ и I в водн. р-ре показали, что отклонение коэфф. активности от теоретич. значений не может быть полностью объяснено образованием I в водн. фазе. Данные по растворимости II в C_6H_6 позволяют объяснить это расхождение в бензольной фазе. В. Ф.

54176. К химии кремния. Рейбергер (Zur chemie des Siliziums. Reiberger Rolf), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 9, 324—327 (нем.; рез. англ., франц.)

Популярный обзор. Библ. 4 назв. О. М.-П.

54177. Применение высоковольтных искр короткого замыкания для химического синтеза. Каутский, Каутский (Die Anwendung von Hochspannungs-kurzschlußfunken zur chemischen Synthese. Kautsky Hans, Kautsky Hans, Jr), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 571—581 (нем.)

Расширенное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 42901). Описана аппаратура и методика опытов по получению высших хлоридов Si с помощью искр высокого напряжения между частицами Si, погруженными в охлаждаемый $SiCl_4$, и аппаратура для фракционированной вакуумперегонки образующихся смесей. И. С.

54178. К химии конденсированных фосфатов и арсенатов. XII. О распределении групп AsO_3^- в Na-полиарсенатофосфатах $Na_n[(P, As)_nO_{3n-1}(OH)_2]$. Тило, Кольдиц (Über die Verteilung der $AsO_3^{(-)}$-Gruppen in den Na-Polyarsenatophosphaten $[(P, As)_nO_{3n-1}(OH)_2]Na_n$. Thilo Erich, Kolditz Lothar), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 3—4, 122—135 (нем.)

Авторы высказывают мнение об ошибочности предположенного ранее (Thilo E., Plaetschke I., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1949, **260**, 297; РЖХим, 1954, 12589) равномерного распределения атомов As в анионных цепях полиарсенатофосфатов (I) и утверждают, что в цепях с числом единиц (n) на анион (XO_3) больше трех, имеет место статистич. распределение. Это, однако, не опровергает мнения о цепеобразной структуре анионов полифосафтов и полиарсенатов. Сделанный ранее ошибочный вывод об однородности полифосфатов, выделенных из арсенатофосфатов, основывался на препятствующем действии полифосфатов с $n \geq 3$ осаждению моно-, ди-, три- и тетрафосфатов многовалентных катионов. Кристаллич. (с P : As от 0 до 6) и стеклообразные (с P : As от 1 до 7, 12 и 20) препараты I получались сплавлением при 680° в фарфоровом тигле смесей NaH_2PO_4+ NaH_2AsO_4 с выдерживанием расплава 1 час при этой т-ре, медленным охлаждением до 560°, выдерживанием при этой т-ре 3—4 часа и охлаждение тигля опусканием в воду. Измерены плотности кристаллич. и стеклообразных I и рентгенографически (по порошкограммам) определены параметры решетки b кристаллич. препаратов I. Плотности и параметры b уменьшаются с увеличением отношения P : As от величин, близких к таковым для чистых полиарсенатов до близких к значениям для чистых полифосфатов. Изучены получающиеся в результате гидролиза I полифосфаты. Последние отделялись от As в виде Ag-солей при соответствующих значениях pH р-ров и исследовались хроматографич. методом. В результате фракционированного осаждения полифосфатов путем введения различного избытка $AgNO_3$ (в присутствии различных нейтр. солей) сначала осаждаются низшие члены ряда, а позднее выпадают высокомолекулярные полифосфаты. Этим доказывается, что выделенные из I полифосфаты представляют собой смесь в-в, что указывает на статистич. распределение атомов As в I. Часть XI см. РЖХим, 1956, 51162. Я. Р.

54179. О генотипических гидроокисях молибдена, вольфрама и ванадия. Глемзер (Über genotypische Hydroxyde des Molybdäns, Wolframs und Vanadins. Glemser Oskar), Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math.-phys. Kl. **IIa**, 1955, № 7, 121—126 (нем.)

На основании опубликованных ранее (РЖХим, 1955, 51710; Glemser O., Hauschild U., Lutz G., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, **269**, 93; Glemser O., Hauschild U., Bimmermann O., Angew. Chemie, 1952, **64**, 457; Glemser O., Naumann Ch., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1951, **265**, 288; Glemser O. Lutz G., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1951, **264**, 17; Naturwissenschaften, 1950, **37**, 539) и, частично, неопубликованных работ предложены схемы генотипич. рядов низших гидроокисей W, Mo и V. Низшие гидроокиси могут быть получены рядом методов: восстановлением окислов 6-валентных металлов водородом в тлеющем разряде, гидридами или водородом в момент выделения; нагреванием смеси окисла, порошка металла и воды; нагреванием смеси гидрата окисла и порошка металла. При окислении низших гидроокисей генотипич. ряд проходится в обратном порядке и получается окись металла. Ряд гидроокисей, производных MoO_3, включает синий $Mo_4O_{10}(OH)_2$, синий $Mo_2O_4(OH)_2$, бордово-красный $Mo_5O_7(OH)_8$ и оливково-зеленый $Mo_5O_5(OH)_{10}$, которые соответствуют степеням окисления $MoO_{2,75}$, $MoO_{2,50}$, $MoO_{2,20}$ и $MoO_{2,00}$. В определенных условиях может образовываться также коричневый $Mo_5O_7(OH)_{10}$ со степенью окисления $MoO_{2,40}$. В ряду производных WO_3 получены синий $W_{20}O_{58}(OH)_2$, синий $W_6O_{16}(OH)_2$, коричнево-фиолетовый $W_4O_{10}(OH)_2$, соответствующие степеням окисления $WO_{2,95}$, $WO_{2,82}$, $WO_{2,75}$. Ф-лы этих гидроокисей можно также записать $H_{0,5}WO_3$, $H_{0,33}WO_3$ и $H_{0,2}WO_3$, аналогично натрийвольфрамовым бронзам $Na_x WO_3$. С понижением содержания H симметрия решеток понижается до тетрагональной и ромбической. Восстановлением VO_3 получается черный $V_3O_5(OH)_4$ и розовый $VO(OH)_2$ со степенями окисления $VO_{2,33}$ и $VO_{2,00}$. И. С.

54180. Об амидосульфонатах некоторых тяжелых металлов. Оденаль (O některých amidosulfonátech těžkých kovů. Odehnal M.), Chem. listy, 1955, 49, № 10, 1571—1573 (чеш.)

Нейтрализацией амидосульфоновой к-ты, не содержащей сульфатов, карбонатами соответствующих металлов при 45—50° и пониженном давлении получены $AgSO_3NH_2$ (I), $Cd(SO_3NH_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Pb(SO_3NH_2)_2 \cdot H_2O$ (II), $Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ и $Mn(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$. Определена растворимость I и II в воде при т-рах 0—65°. Jiři Vaněček

54181. Нитраты рутения (4+). Андерсон, Мак-Коннелл (Ruthenium (IV) nitrates. Anderson J. S., McConnell J. D. M.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 6, 371—377 (англ.)

Восстановлением р-ра RuO_4 в 2—5 *M* HNO_3 действием H_2O_2 получаются темнокрасные р-ры, содержащие Ru(4+). Выпариванием их досуха получено темнокрасное легко разлагающееся в-во, р-ры которого обладают сильнокислыми свойствами. Из результатов опытов по потенциометрич. титрованию и по обмену на ионитах сделан вывод, что существует ряд гидроксоаквокомплексов $[Ru(OH)_x(H_2O)_{6-x}](NO_3)_{4-x}$. При нейтрции щелочью после образования $[Ru(OH)_3(H_2O)_3]NO_3$ происходит медленный процесс полимеризации, приводящий к образованию осадка гидратированного RuO_2. И. Р.

54182. Комплексы некоторых металлов с серусодержащими аминокислотами. Ли, Маннинг (Some metal complexes of sulfur-containing amino acids. Li Noramn C., Manning Richard A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5225—5228 (англ.)

Видоизмененным потенциометрич. методом Бьеррума определены константы нестойкости комплексов Zn^{2+} с цистеином (**I**), его метиловым эфиром (**II**), метионином (**III**), гистидином (**IV**), меркаптоуксусной к-той (**V**), 2-меркаптометиламином (**VI**) и гликоколем (**VII**). Равновесиям $ZnA \rightleftarrows Zn^{2+}+A$ и $ZnA_2 \rightleftarrows ZnA+A$ (A — адденд) соответствуют $\lg K_1$ и $\lg K_2$, равные соответственно: **I** 9,86 и 8,84; **II** 8,42 и 7,82; **III** 4,38 и 4,09; **IV** 6,67 и 5,11; **V** 7,44 и 6,97; **VI** 9,90 и 8,84; **VII** 5,42 и 4,52 (все при 25° и ионной силе 0,15). Определены также $\lg K_1$ для комплексов Pb^{2+} с **I**, **II**, **III**, **IV**, **VI** и глутатионом (**VIII**) (12,20; 9,35; 4,40; 11,10 и 10,6), $\lg K_1$ и $\lg K_2$ для комплексов Cd^{2+} с **III** и **VI** (3,88 и 3,11; 10,97 и 8,78), $\lg K_1$ для комплекса Cd^{2+} с **VIII** (10,5) и $\lg K_1K_2$ для комплекса Cd^{2+} с **IV** (11,10), а также константы кислотной диссоциации **I—VIII**. Путем сопоставления величин $\lg K$ авторы устанавливают, какие функциональные группы аддендов участвуют в образовании связей с металлами. Из сравнения $\lg K$ комплексов с **I**, **V**, **VI**, **VII** сделан вывод, что **I** связан с Zn^{2+} группами $—S^-$ и $—NH_2$. В тридентатном комплексе PbA, где A=**I**, связь осуществляется группами $—S^-$, $—NH_2$ и $—COO^-$. Л. В.

54183. О камфоратах некоторых редкоземельных элементов. Додонов Я. Я., Пиркес С. Б., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 379—381

d-Камфораты (**I**) редкоземельных элементов (РЗЭ) и Th готовились обменным разложением водн. р-ров их хлоридов и камфората натрия. По мере прибавления последнего выпадали объемистые аморфные осадки, окрашенные в цвета, характерные для ионов РЗЭ. Осадки отфильтровывались, промывались дистилл. водой, сушились над $CaCl_2$ и P_2O_5. Сухие **I** представляют собой порошки, не плавящиеся при нагревании до 300°. Данные хим. анализов соответствуют общей ф-ле $M_2(C_{10}H_{14}O_4)_3$. При 20° **I** заметно растворяются в воде. Растворимость их убывает в ряду Nd, Pr, Ce, La, Th и уменьшается с повышением т-ры. При нагревании (>50°) водн. р-ра **I** происходит гидролиз: $M_2(C_{10}H_{14}O_4)_3 + 2H_2O = M_2(OH)_2(C_{10}H_{14}O_4)_2 + C_{10}H_{16}O_4$. В органич. р-рителях **I** практически не растворяются. Е. Т.

54184. Выделение гексахлороцериевой кислоты. Мусатх, Рао (Isolation of hexachloroceric acid. Moosath S. S., Rao M. R. A.), Current Sci., 1956, **25**, № 1, 14—15 (англ.)

Суспензия чистой, сухой окиси церия (10 *г*) в безводн. диоксане (200 *мл*) обрабатывалась сухим HCl в течение 3 час. Жидкость быстро окрашивалась в оранжево-красный цвет и т-ра поднималась до 50°. После отделения светложелтого осадка р-р выдерживали при 2—3° в течение суток. Выделялись иглообразные кристаллы оранжево-красного цвета. Кристаллы отделяли, промывали небольшим кол-вом диоксана, а затем петр. эфиром и высушивали в токе сухого воздуха. Данные хим. анализов соответствовали ф-ле $H_2CeCl_6 \cdot 4C_4H_8O_2$. Двойная соль с пиридином $(C_5H_5N_2) \cdot H_2CeCl_6$ была получена из р-ра кристаллов в метаноле. Е. Т.

54185. Природа продуктов присоединения оксихлорида фосфора к тетрахлоридам циркония и гафния. Ларсен, Уиттенберг (The nature of the addition compounds of zirconium and hafnium tetrachloride with phosphorus oxychloride. Larsen Edwin M., Wittenberg Layton J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5850—5852 (англ.)

Криоскопическим и рентгенографич. методами исследованы полученные ранее (Larsen E. M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3489) $ZnCl_4 \cdot POCl_3$ (**I**), $ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$ (**II**), $HfCl_4 \cdot POCl_3$ (**III**) и $HfCl_4 \cdot 2POCl_3$ (**IV**). Криоскопически в $C_6H_5NO_2$ найдено, что **I** и **III** в р-ре мономерны. **II** и **IV** испытывают обратимую диссоциацию $MCl_4 \cdot 2POCl_3 \rightleftarrows MCl_4 \cdot POCl_3 + POCl_3$; константы равновесия равны соответственно $(5{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}$ и $(3{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}$. $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ имеют куб. решетки с параметрами *a* 10,43±0,03 и 10,41±0,06 Å. Дебаеграммы **I—IV** не соответствуют куб., гексагональной или тетрагональной сингонии. И. Р.

54186. Полифосфаты марганца, кобальта, никеля и меди: их комплексный характер, состав и свойства. Бобтельский, Кертес (The polyphosphates of manganese, cobalt, nickel and copper: their complex character, composition and behaviour. Bobtelsky M., Kertes S.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 12, 675—686 (англ.)

Образование комплексов Mn (2+), Co (2+), Ni (2+) и Cu (2+) с пиро- и триполифосфатами изучено с применением гетерометрич., потенциометрич. и кондуктометрич. методов. Все исследованные металлы M образуют при действии $Na_4P_2O_7$ устойчивые растворимые соли с анионом $M(P_2O_7)^{2-}$, которые в присутствии избытка катиона M переходят в нерастворимые соли типа $M[MP_2O_7]$. Mn, Co и Ni, кроме того, образуют нерастворимые комплексы типа $Na_2M_3(P_2O_7)_2$, а Cu и Ni — растворимые соли с комплексными анионами $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$, $[Cu_2(P_2O_7)_3]^{8-}$ и $[Ni_3(P_2O_7)_2]^{2-}$. Все исследованные M образуют растворимые соли с анионом $[MP_3O_{10}]^{3-}$. Кроме того, установлено образование растворимых солей с анионами $[Cu_5(P_3O_{10})_3]^{5-}$, $[Co_3(P_3O_{10})_2]^{4-}$ и $[Ni_3(P_3O_{10})_2]^{4-}$. Исследованные M дают 2 ряда нерастворимых солей: $M_5(P_3O_{10})_2$ и $M_2(P_3O_{10})$ (или, возможно, $NaM_2(P_3O_{10})$). Приведены возможные структурные ф-лы полученных соединений. Н. П.

54187. Соединения трехвалентного хрома с аланином. Грин, Анг (Compounds of chromium (III) with alanine. Green R. W., Ang K. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5482—5488 (англ.)

К 1 *M* р-ру $CrCl_3$ (**I**) добавляли аланин (**II**) в кол-ве 3 молей **II** на 1 моль **I**, кипятили, к порциям р-ра добавляли до 3 молей NaOH на 1 моль **I** и р-р 24 часа нагревали на водяной бане в закрытых трубках. После охлаждения измеряли pH и спектры поглощения р-ров. Кол-во свободных аминогрупп определяли манометрич. методом (Van Slyke D. D., J. Biol. Chem., 1912, **12**, 275; 1929, **83**, 425) и находили число аминогрупп, связанных в р-ре с 1 атомом Cr при разных pH. Изучались также осмотич. свойства р-ра при pH 4,6. Авторы считают, что при pH~4,5 Cr связан в р-ре с одним радикалом **II** с образованием внутрикомплексного цикла

и с двумя радикалами **II**, координированными с Cr только через COO-группы. При дальнейшем увеличении pH из р-ров выпадают осадки внутрикомплексных соединений $[Cr(C_3H_6O_2N)_3]$ и $[Cr(C_3H_6O_2N)_2(OH)H_2O]$, содержащих 3 и, соответственно, 2 циклически связанных радикала **II**. Л. В.

54188. Химия ферроцена и родственных соединений. Сваминатхан, Ранганатхан (The chemistry of ferrocene and related compounds. Swaminathan S., Ranganathan S.), Current Sci., 1956, **25**, № 1, 6—8 (англ.)

Обзор. Библ. 31 назв. М. Д.

54189. Неорганическая химия. Циклопентадиенилы металлов. Цутида, Ямада (無機化學. シクロペンタジエンの金属化合物. 槌田龍太郎, 山田祥一郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 10, 2—7 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 30 назв. В. Ш.

54190. Внутрикомплексные соли металлов с оксиальдиминовыми кислотами, образующими полициклические кольца. Часть I. Мукерджи, Рай (Inner-metallic complex salts of hydroxyaldimino acids with polycyclic rings. Part I. Mukherjee Ajit Kumar, Rây Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 581—588 (англ.)

Р-циями между оксиальдегидами [резорциловым (**I**) или β-окси-α-нафтальдегидом (**II**)], аминокислотами [глицином (**III**), аланином (**IV**)] или антраниловой к-той (**V**) и ацетатами металлов в горячей водно-спирт. смеси, а также конденсацией оксиальдегидных комплексов металлов с аминокислотами получен ряд новых комплексов оксиальдиминовых к-т, способных реагировать как би- или тридентатные аддeнды. Исходя из качественно определенной растворимости в воде и органич. р-рителях, цвета и вычисленных из измерений магнитной восприимчивости при 30° эффективных магнитных моментов (μ в μ_B) даны предположительные структурные ф-лы комплексов. Растворимость в воде принята за признак наличия свободной карбоксильной группы. Комплексы Cu (2+): с **I** и **III** $Cu_2(C_?H_7O_4N)_2NH_2CH_2COOH$, $\mu = 1{,}72$; с **I** и **IV** $Cu(C_{10}H_{11}O_5N)\cdot 2H_2O$, $\mu = 1{,}81$; с **I** и **V** $Cu(C_{14}H_{11}O_5N)$, $\mu = 1{,}75$; с **II** и **III** $Cu(C_{13}H_{11}O_4N)$; с **II** и **IV** $Cu(C_{14}H_{13}O_4N)\cdot 0{,}5H_2O$, $\mu = 1{,}81$; с **II** и **V** $Cu(C_{18}H_{14}O_4N)\cdot H_2O$, $\mu = 2{,}05$. Для всех, кроме последнего, принята квадратная координация со связями dsp^2 для последнего — квадратная sp^2d. Комплексы Ni (2+): с **I** и **III** $Ni(C_9H_9O_5N)\cdot 2H_2O$, $\mu = 3{,}13$; с **I** и **IV** $Ni(C_{10}H_{11}O_5N)\cdot 0{,}5H_2O$, $\mu = 3{,}13$; с **II** и **III** $Ni(C_{15}H_{14}O_5N_2)$, $\mu = 3{,}06$; с **II** и **IV** $Ni(C_{14}H_{13}O_4N)\cdot H_2O$, $\mu = 2{,}77$; все они содержат по 2 неспаренных электрона (ионные связи) и окрашены в зеленый или зеленовато-коричневый цвет. Комплексы Co (2+): с **I** и **III** $Co(C_9H_9O_5N)\cdot 0{,}5H_2O$, $\mu = 4{,}49$; с **I** и **IV** $Co(C_{13}H_{16}O_6N_2)$, $\mu = 2{,}17$; с **II** и **III** $Co(C_{13}H_{11}O_4N)\cdot 2H_2O$, $\mu = 1{,}58$; с **II** и **IV** $Co(C_{14}H_{13}O_4N)$, $\mu = 4{,}51$. Комплексы с **I** и **IV** и с **II** и **III** имеют квадратную конфигурацию с dsp^2-связями; прочие содержат ионные связи. Комплексы Mn(2+): с **I** и **III** $Mn_2(C_?H_7O_4N)_2NH_2CH_2COOH$, $\mu = 6{,}37$; с **I** и **IV** $Mn(C_{10}H_{11}O_5N)1{,}5\cdot H_2O$, $\mu = 6{,}13$; с **II** и **III** $Mn(C_{13}H_9O_3N)_2\cdot NH_2CH_2COOH$, $\mu = 5{,}72$ и с **II** и **IV** $Mn_2(C_{14}H_{13}O_4N)\cdot 0{,}5H_2O$, $\mu = 5{,}20$. Величины μ для всех комплексов близки к характерному для Mn^{2+} (ионные связи). Шиффово основание, полученное из **II** и **V**,— оранжево-красные кристаллы, т. пл. 236° (разл.). И. Р.

54191. Нитрато- и нитрокомплексы нитрозилрутения. Флетчер, Дженкинс, Ливер, Мартин, Пауэлл, Тодд (Nitrato and nitro complexes of nitrosylruthenium. Fletcher J. M., Jenkins I. L., Lever F. M., Martin F. S., Powell A. R., Todd R.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 6, 378—401 (англ.)

Описано получение ряда нитратоаквокомплексов $RuNO^{3+}$ (**I**): $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$, $[RuNO(NO_3)_2(OH)(H_2O)_2]$, $[RuNO(NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]$ (**II**); при замещении NO_3^- на OH^- цвет изменяется от розового к коричневому и понижается растворимость в органич. р-рителях. В водн. р-рах содержатся примеси катионных (напр., $[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]NO_3$ или $[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]NO_3$) или анионных комплексов. Приближенное значение константы диссоциации $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2] \rightleftarrows H^+ + [RuNO(NO_3)_3(OH)(H_2O)]$ составляет 10^{-3}. Комплекс **II** реагирует как псевдокислота: **II** → $H[RuNO(NO_3)(OH)_3(H_2O)]$ → $H_2[RuNO(NO_3)(OH)_4]$. Высшие нитратокомплексы гидролизуются в воде с высокой, но измеримой скоростью; этот процесс сопровождается образованием многоядерных комплексов. $(RuNO)_2NO_3(OH)_5$ растворим в воде, но не в эфирах или кетонах. Темнокоричневые $RuNO(OH)_3$ (**III**) и $RuNO(SH)_{2,5}(OH)_{0,5}H_2O_{0,67}$ не растворимы в воде и разб. к-тах и щелочах; свежеосажденный **III** пептизируется водой, к-тами и щелочами. Выпариванием нитратокомплексов с соответствующими к-тами получены растворимые в воде розовый $RuNO(NO_3)(C_2O_4)(H_2O)$, оранжевый $[RuNO(NO_3)(SO_4)(H_2O)_3]$ и пурпурный $H_2[RuNOCl_4OH]\cdot 2H_2O$. Выпариванием **III** с избытком HF получен темнокоричневый негигроскопич. $RuNOF_{2,6}(OH)_{0,4}\cdot 3H_2O$, в котором F не связан комплексно. Восстановление р-ра RuO_4 в CCl_4 действием NO протекает по р-ции $2RuO_4 + 8NO \rightarrow N_2O + Ru_2N_6O_{15}$ (**IV**). Соединение **IV** разлагается водой с выделением O_2, растворимо в спирте, ацетоне, три-*н*-бутилфосфате и, повидимому, является 2-ядерным комплексом, содержащим группировки $RuNO(NO_2)_2$ и дополнительные атомы O, связанные с Ru. Оранжевый $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]\cdot 2H_2O$ растворим в воде, спиртах, кетонах и т. п. Р-ры его в воде и 1 *M* к-тах устойчивы при комнатной т-ре; при нагревании с 1 *M* к-тами замещаются две NO_2-группы, что, вероятно, связано с *транс*-влиянием остальных NO_2-групп. Более прочное связывание **I** с NO_2^-, чем с NO_3^-, а также отношение **I** к F^- и Cl^- указывает на сходство комплексов **I** с комплексами Co (3+) и Pt(4+). И. Р.

54192. Внутрикомплексные соединения 7-(α-анилинобензил)-8-оксихинолина. Филлипс, Дакуолл (Chelate compounds of 7-(α-anilinobenzyl)-8-quinolinol. Phillips J. P., Duckwall A. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5504—5506 (англ.)

7-(α-анилинобензил)-8-оксихинолин (А), 7-[α-(*о*-карбоксианилинобензил]-8-оксихинолин (Б), 7-[α-(*n*-карбоксианилинобензил)-8-оксихинолин (В) и 7-[α-(*о*-карбэтоксианилинобензил)-8-оксихинолин (Г) образуют с металлами внутрикомплексные соединения, сходные по цвету с комплексами 8-оксихинолина. Несмотря на наличие N в боковой цепи, новые реагенты образуют бидентатные комплексы, но позволяют открывать меньшие конц-ии металлов. Получены комплексы: MA_2, где M = Be, Mg, Ca, Mn(2+), Ni(2+), Cu(2+), Zn, Pd(2+), Ba; MA_3, где M = Al, Sc, Fe(3+), Ga, Y, In, La; $UO_2A_2\cdot C_{22}H_{18}N_2O$; ThA_4; $MБ_{1.5}$, где M = Mg, Mn(2+), Cu(2+), Zn, Pd(2+); $MБ_3$, где M = Al, Fe(3+), Y, In; MB_2, где M = Cu (2+), Zn; FeB_3; $MГ_2$, где M = Mg, Zn, Ni(2+), Cu(2+) и $MГ_3$, где M = Al, Y, Fe(3+). Все комплексы образуются при комнатной т-ре при прибавлении спирт. р-ров А—Г к 0,01 *M* р-рам солей металлов в слабокислой среде и введении CH_3COONa, CH_3COONH_4 или NH_4OH. Описано получение В и Г. И. Р.

54193. Диизонитрильные соединения палладия (2+). Анголетта (Composti di diisonitrilo-palladio (II). Angoletta Maria), Ann. chimica, 1955, **45**, № 11, 970—976 (итал.)

Арилизонитрильные комплексы галогенидов Pd(2+) получены при обработке спирт. суспензий соответствующих галогенидов или спирто-водных р-ров тетрагалогенопалладоатов ароматич. изонитрилами. Комплексы $PdX_2 \cdot 2CNR$ (X — Cl, Br, J) не растворимы в воде и незначительно растворимы в спирте. Очистка хлоридов и бромидов затруднена из-за их плохой растворимости. Иодиды перекристаллизовываются из $CHCl_3$. Определены дипольные моменты (в *D*) следующих комплексов в бензольном р-ре: $Pd(C_6H_5CN)_2J_2$ 1,53; $Pd(n\text{-}ClC_6H_4CN)_2J_2$ 1,10; $Pd(n\text{-}CH_3C_6H_4CN)_2J_2$ 1,93; $Pd(n\text{-}OCH_3C_6C_6H_4CN)_2J_2$ 2,53; $Pd(n\text{-}OCH_3C_6H_4OCN)_2Br_2$ 2,79. Полярность изученных в-в свидетельствует, по мнению автора, об их *цис*-строении или о том, что равновесие в бензольном р-ре сильно сдвинуто в сторону образования *цис*-модификаций. Продукты присоединения изонитрилов к $Pd(NO_3)_2$ неустойчивы. Б. К.

54194. Зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов хлористых плато- и палладотетрамминов от содержания в них воды. Якшин М. М., Езучевская В. М., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 31, 44—46

Иммерсионным методом измерены диэлектрич. проницаемости (ε) для $(NH_3)_4PtCl_2 \cdot nH_2O$ (I) и $(NH_3)_4PdCl_2 \cdot nH_2O$ (II) при 25° и различном содержании воды. Для I $\varepsilon = 6{,}71\,(1 - x) + 31{,}48\,x$, для II $\varepsilon = 6{,}36\,(1-x) + 32{,}73\,x$, где x — объемное содержание воды. Отличие коэффициентов при x, эквивалентных значениям ε воды в данных кристаллах, от величин ε для воды или льда объяснено влиянием окружающих молекулы воды атомов, хотя, по мнению авторов, молекулы воды не связаны с кристаллич. решетками I и II (вода цеолитного характера). И. Р.

54195. О комплексных нитроаммиачных соединениях родия. Сообщение II. Лебединский В. В., Щендерецкая Е. В., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 31, 53—55

При постепенном добавлении 10%-ного р-ра KNO_2 к нагретому р-ру 1 *г* $K_2[RhNH_3Cl_5]$ в 30 *мл* воды и последующем кипячении до прекращения выделения окислов азота выпадает белый кристаллич. осадок, под микроскопом представляющий собой бесцветные квадратные пластинки. Состав осадка отвечает ф-ле $K_2[RhNH_3(NO_2)_5]$ (I). Комплекс I не растворим в спирте, малорастворим в холодной воде, кристаллизуется из водн. р-ров в виде моногидрата. I вступает в р-цию с $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, образуя малорастворимые в воде бесцветные игольчатые кристаллы $[Pt(NH_3)_4][RhNH_3(NO_2)_5] \cdot H_2O$. Сообщение I см. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1945, вып. 18, 19. Н. П.

54196. Получение и свойства комплексов и соединений цистеамина с некоторыми тяжелыми металлами. Фельдер, Паоли, Тьеполо (Preparazione e proprieta dei complessi e composti della cisteamina con alcuni metalli pesanti. Felder E., Paoli E., Tiepolo U.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 11, 836—842 (итал.; рез. англ.)

Продолжено исследование комплексов цистеамина [β-меркаптоэтиламина (I)] с тяжелыми металлами (РЖХим, 1956, 19014). Из синезеленого р-ра комплекса I с Co(2+) при соприкосновении с воздухом выделяется оливковый мало растворимый в воде и в органич. р-рителях $Co(C_2H_6NS)_3$, разлагающийся при т-рах > 300°. Получены хлоргидраты β-аминоэтилмеркаптидов: $As(-SC_2H_4NH_3Cl)_3$, т. пл. 222°, устойчив при $2 \leqslant pH \leqslant 10$; $Sb(-SC_2H_4NH_3Cl)_3$, т. пл. 196°, легко гидролизуется в $Bi(-SC_2H_4NH_3Cl)_3$, т. пл. 186°, устойчив при $1 \leqslant pH \leqslant 12$. Б. К.

54197. Стереохимия внутрикомплексных соединений металлов с полидентатными аддендами. Часть I. Дас-Сарма, Бейлар (The stereochemistry of metal chelates with polydentate ligands. Part I. Das Sarma Basudeb, Bailar John C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5476—5480 (англ.)

При смешении охлажденных р-ров салицилового альдегида (I) и триэтилентетрамина (II) в CH_3OH и постепенном нагревании смеси до комнатной т-ры образуется только *трис*-салицилиденаминотриэтилентетрамин (III), т. пл. 105—106°. При координировании металлами от III отщепляется одна молекула I и образуются комплексы *бис*-салицилидентриэтилентетрамина $HOC_6H_4CH = NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2N = CHC_6H_4OH$ (H_2R, где $R = C_{20}H_{24}O_2N_4$), способного образовать октаэдрич. гексадентатные комплексы. При соединении с образующими квадратную внутреннюю сферу металлами (Cu (2+), Co (2+), Pd (2+)) координируются атомы O и атомы N, связанные с группами CHC_6H_4OH; вследствие того, что бензольные кольца не могут лежать в одной плоскости, образуются две оптически активные формы, которые могут быть получены асимметричным синтезом, исходя, напр., из оптически активного тартратного комплекса. Мезо-форма квадратных комплексов теоретически возможна, но не получена. Измерены ИК-спектры III и комплексов [MR] ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}$) и $[MR]^+$ ($M = Co^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) и произведено отнесение частот. Получены [CoR] — желтовато-коричневый порошок; магнитный момент комплекса μ равен 2,01 μ_B; и коричнево-черный $(CoR)Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$ (IV), т. пл. 240°, диамагнитен. При действии Na_2S на р-р IV не происходит разложения комплекса; выделяется $[CoR]S \cdot 6H_2O$. С помощью *d*-бромкамфор-π-сульфоната, *d*-антимонилтартрата и адсорбцией на *d*-кварце IV разделен на оптич. изомеры. [CuR] получен в виде рацемата, т. пл. 78—79°, и в виде оптически активных форм, выделенных действием I и II на щел. р-р комплексов Cu^{2+} с *d*-тартратом или *лево*-глутаматом. $[AlR]J \cdot 0{,}5\ H_2O$ расщеплен, как и IV, на оптич. изомеры. Темнопурпурный $[FeR]NO_3 \cdot H_2O$ действием насыщ. р-ра KJ переводится в черный $[FeR]J \cdot 1{,}5\ H_2O$, т. пл. 117—118°, $\mu = 1{,}81\ \mu_B$; $[FeR]^+$ разделен на оптич. изомеры с помощью *d*-антимонилтартрата. предв. сообщ., РЖХим, 1955, 18566. И. Р.

54198. Ионы металлов и биологическое действие. Сообщение 24. I. О комплексах металлов с дипиридилом. Лёйгер, Фаллаб, Эрленмейер (Metallionen und biologische Wirkung. 24 Mitteilung. Über Dipyridyl-Metallkomplexe I. Läuger P., Fallab S., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 4, 1050—1052 (нем.; рез. англ.)

Проведены ориентировочные опыты по изучению равновесия обменной р-ции между комплексами Fe^{2+} и Cu^{2+} с α,α'-дипиридилом (Dipy). При добавлении Cu^{2+} к р-ру $[Fe(Dipy)_3]^{2+}$ равновесие достигается через 60 мин., а при добавлении Fe^{2+} к р-ру $[Cu(Dipy)_3]^{2+}$ — через 25 мин. З. П.

54199. Равновесия в кислых растворах, содержащих ионы Cr (3+) и SCN^-. Постмус, Кинг (The equilibria in acidic solutions of chromium (III) ion and thiocyanate ion. Postmus Clarence, King Edward L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1208—1216 (англ.)

Спектрофотометрически определена зависимость величины концентрационной константы равновесия $K_1 = [Cr(OH_2)_5NCS^{2+}] / [Cr(OH_2)_6^{3+}][SCN^-]$ от ионной силы р-ра (определяемой как $\mu = \Sigma mz^2$) в интервале 30,0—94,6° С. Экстраполяцией с помощью ур-ний, выведенных из теории Дебая — Гюккеля, получены значения термодинамич. констант равновесия K_1^0; дополнительные значения K_1^0 для 14—30° получены из кинетич. измерений (см. след. реф.). При 328,7 К константа K_1^0

имеет миним. значение $1,00 \cdot 10^3$; $\Delta H^0 = 70\,(T - 328,7)$ *кал.* При 46,2—94,6° С определена константа кислотной диссоциации $Cr(OH_2)_6^{3+}$ $K_2 = [H^+][Cr(OH_2)_5OH^{2+}]/[Cr(OH_2)_6]^{3+}$. При 25° $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$; при $\mu = 0,068$ для этой р-ции $\Delta H_2 = 9,4$ *ккал* и $\Delta S = 14,1$ энтр. ед. Существенное различие между значениями термодинамич. констант для р-ций $Cr(OH_2)_6^{3+}$ и аналогичных р-ций $Fe(OH_2)_6^{3+}$ объяснено возможностью уменьшения координационного числа Fe^{3+} при р-циях типа $Fe(OH_2)_6^{3+} + X^- \rightleftarrows Fe(OH_2)_3X^{2+} + 3H_2O$, приводящих к аномальному увеличению энтропии; уменьшение координационного числа возможно и при кислотной диссоциации $Fe(OH_2)_6^{3+} \rightleftarrows Fe(OH_2)_3OH^{2+} + H^+ + 2H_2O$. Результаты определения влияния перхлората Cr (3+) на равновесие между Fe^{3+} и SCN^- приводят к приближенному значению K для «внешнесферной» ассоциации при образовании $Cr(OH_2)_6 \cdot SCN^{2+}$, составляющему ~1,0 при 25° и $\mu = 1,2$. И. Р.

54200. Закон скорости для прямой и обратной реакций $Cr(OH_2)_6^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Cr(OH_2)_5NCS^{2+} + H_2O$. Постмус, Кинг (The rate law for the forward and reverse of the reaction $Cr(OH_2)_6^{+++} + SCN^- = Cr(OH_2)_5NCS^{++} + H_2O$. Postmus Clarence, King Edward L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 12, 1216—1221 (англ.)

Реакция $Cr(OH_2)_6^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Cr(OH_2)_5NCS^{2+} + H_2O$ протекает при комнатной т-ре очень медленно; для спектрофотометрич. изучения протекания прямой и обратной р-ций при 14,0, 25,1 и 30,0° использовано то, что экстинкция $CrNCS^{2+}$ в УФ-области очень велика по сравнению с экстинкцией Cr^{3+}, а экстинкция быстро образующегося из Fe^{3+} и NCS^- иона $FeNCS^{2+}$ в видимой области значительно больше экстинкций Cr^{3+} и $CrNCS^{2+}$. Для прямой р-ции $d\,[CrNCS^{2+}]/dt = [Cr^{3+}] \times [SCN^-]\,\{k_1 + k_2[H^+]^{-1} + k_3[H^+]^{-2}\}$. Величины k_1 и k_2 уменьшаются с ростом μ. Для $\mu = 0,160$ и 25,1° $k_1 = 3,53 \cdot 10^{-6}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, $k_2 = 1,41 \cdot 10^{-8}$ сек.$^{-1}$ и $k_3 = 5,8 \cdot 10^{-12}$ *моль л*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$; энергии активации E для трех процессов соответственно равны 25,7, 32,8 и 54 *ккал*, предэкспоненциальные факторы PZ равны $2,32 \cdot 10^{13}$, $1,66 \cdot 10^{16}$ и $1,9 \cdot 10^{28}$; величины k_2 и k_3 соответствуют р-циям с участием активированных комплексов, содержащих 1 и соответственно 2 гидроксильных иона; возможность координационного числа 6 в них не исключена. Для обратной р-ции $d\,[SCN^-]/dt = [CrNCS^{2+}] \times \{k_1' + k_2'[H^+] + k_3'[H^+]^2\}$; при $\mu \to 0$ для k_1' $E = 28,1$ *ккал* и $PZ = 3,78 \cdot 10^{12}$ сек.$^{-1}$ (k_2' и k_3' не определены вследствие слишком высокой кислотности р-ров). Сопоставление величин k_1 и k_1' при $\mu \to 0$ приводит к значениям термодинамич. констант равновесия: $1,38 \cdot 10^3$ при 14,0°, $1,23 \cdot 10^3$ при 25,1° и $1,12 \cdot 10^3$ при 30,0°. И. Р.

54201. Влияние фтористых солей на трехкальциевый алюминат в области высоких температур. Торопов Н. А., Волконский Б. В., Садков В. И., Цемент, 1955, № 4, 12—13

С применением метода рентгено-ионизационного анализа исследовалось влияние CaF_2, KF и NaF на $3CaO \cdot Al_2O_3$ (I). Установлено, что добавление CaF_2, KF и NaF к I вызывает разложение I, причем при действии KF и NaF разложение начинается при 800°, а при действии CaF_2 — при ~1000°. При разложении I образуются $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и CaO. При т-рах >1300° действие KF и NaF на I прекращается. В интервале т-р 20—1500° I не подвергается термич. разложению. З. М.

54202. О поведении графита по отношению к монохлориду иода и хромилхлориду. Рюдорф, Зильс, Целлер (Über das Verhalten von Graphit gegenüber Jodmonochlorid und Chromylchlorid. Rüdorff W., Sils V., Zeller R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 299—303 (нем.)

Графит (I), помещенный в атмосферу, насыщ. парами JCl, поглощает 2,5—2,6 *г* JCl на 1 *г* I. Рентгенограмма и результаты микроскопич. изучения кристаллов показывают, что при этом кристаллич. решетка I увеличивается в направлении оси *c* в 3,16 раз. В парах CrO_2Cl_2 (II) I поглощает лишь 8—10% II, в жидком II набухает сильно, поглощая 1,05 *г* II на 1 *г* I. Расширение кристаллич. решетки I по оси *c* достигает 2,18. Вода, разб. к-ты и CCl_4 вымывают II лишь из наружных слоев кристаллов I. И. С.

54203. Действие аммиака на тетрахлорид кремния. Билли (Action de l'ammoniac sur le tétrahlorure de silicium. Billy Michel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 137—139 (франц.)

Газообразный NH_3 при комнатной т-ре медленно взаимодействует с парами $SiCl_4$; в отсутствие воздуха на 1 моль $SiCl_4$ расходуется 6 молей NH_3. В тех же стехиометрич. отношениях, но с гораздо большей скоростью взаимодействует $SiCl_4$ с жидким NH_3. Многократным добавлением жидкого NH_3 к продукту р-ции нацело вымывают NH_4Cl, в котором сосредоточен весь Cl, первоначально находившийся в составе $SiCl_4$. Состав остатка после вымывания NH_4Cl отвечает ф-ле $Si(NH)_2$; р-цию между $SiCl_4$ и NH_3 можно выразить ур-нием: $SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow Si(NH)_2 + 4NH_4Cl$. Диимид кремния $Si(NH)_2$ представляет собой белый тонкий рентгеноаморфный порошок, устойчивый при нагревании в вакууме до 600°, но очень быстро гидролизующийся при действии влаги воздуха. Соединения, более богатые азотом, чем $Si(NH)_2$, не образуются и при низких т-рах (—79°). Н. П.

54204. Восстановление пятивалентного ванадия нитритами щелочных металлов. Паиш, Патаки (Az ötvegyértékü vanádium nitrites redukciója. Pais István, Pataki László), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 1, 40 (венг.; рез. нем.)

Описано быстрое восстановление соединений V(5+) нитритами щел. металлов в кислом р-ре. А. Н.

54205. Исследование процессов обезвоживания некоторых ниобатов. Лапицкий А. В., Пчелкин В. А., Спицын Викт. И., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 6, 1262—1265

$K_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 27H_2O$ (I), $Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O$ (II) и $Be_7Nb_{14}O_{37} \cdot 22H_2O$ (III) при обезвоживании над H_2SO_4 переходят в устойчивые гексагидраты; $KNbO_3 \cdot 2H_2O$ (IV) теряет 1,4—1,5 молей воды. $Mg_7Nb_{12}O_{37} \cdot 44H_2O$ (V) переходит в $Mg_7Nb_{12}O_{37} \cdot 18H_2O$, $Ca_7Nb_{12}O_{37} \cdot 36H_2O$ (VI) — в $Ca_7Nb_{12}O_{37} \cdot 10H_2O$, $Sr_7Nb_{12}O_{37} \cdot 33H_2O$ (VII) — в $Sr_7Nb_{12}O_{37} \cdot 8,5H_2O$, $Ba_7Nb_{12}O_{37} \cdot 26H_2O$ (VIII) — в $Ba_7 = Nb_{12}O_{37} \cdot 8H_2O$, $Pb_7Nb_{12}O_{37} \cdot 23H_2O$ (IX) — в $Pb_7Nb_{12}O_{37} \cdot 17H_2O$. Микротензиметрич. исследование обезвоживания показало, что **II**, **VI**, **VII** и **VIII** до 100—150° интенсивно и непрерывно теряют воду; затем после образования гидратов с 5—6 H_2O обезвоживание значительно замедляется; дальнейшее обезвоживание сопровождается образованием моно- и дигидратов, имеющих значительный температурный интервал устойчивости. При пропускании над **I** и **II** насыщ. влагой воздуха содержание H_2O повышается соответственно до 46 и 38 молей. С повышением т-ры оба гидрата в изобарич. условиях (измерения проводились на кварцевых весах) интенсивно теряют воду: **I** — до 120°, **II** — до 80°. Затем вода теряется ступенчато, причем в первом случае образуются гидраты с 6, 2 и 1 H_2O, а во втором с 6, 4, 2 и 1 H_2O. **IV** оводняется до тригидрата, непрерывно теряющего H_2O до полного обезвоживания при 340°. **III** непрерывно теряет воду до полного обезвоживания при 200°. **V**, **VI**, **VII** и **VIII** обезвоживаются ступенчато, образуя гидраты с 5-6, 2 и 1 H_2O. **IX** до 120° непрерывно теряет воду; при 140—180° существует гидрат

с 8,5 H_2O, непрерывно обезвоживающийся до полной потери H_2O при 380°. По мнению авторов, 5 или 6 молекул H_2O входят в состав ядра акваполиниобатов. При этом 1—2 молекулы, выделяющиеся в конце обезвоживания, играют особенно важную роль в образовании водн. комплексных ниобатов. Н. П.

54206. Растворение урана без выделения паров. Майлс (The fumeless dissolving of uranium. Miles G. L.), Repts. Atomic Energy Res. Estab., 1955, C/R 1804, 7 p. (англ.)

Исследовано бездымное растворение компактного металлич. U в HNO_3. При частичном погружении U в р-р (растворение в колонне) процесс протекает более эффективно, чем при полном погружении. Для р-ции $U + {}^3/_2O_2 + 2HNO_3 = UO_2(NO_3)_2aq + H_2O$ вычислено значение $\Delta H = 310$ *ккал/моль* при 18°. Механизм р-ции бездымного растворения U выражен ур-ниями: $U + 4HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO$; $2NO + O_2 = 2NO_2$; $2NO_2$ (или N_2O_4) $+ H_2O = HNO_3 + HNO_2$; $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$. А. С.

54207. Реакция между трехокисью урана и расплавленной каустической содой. Финдли, Грегори, Уэлдрик (The reaction between uranium trioxide and molten caustic soda. Findlay J. R., Gregory J. N., Weldrick G.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1955, № C M 265, 8 p. (англ.)

Р-ция между UO_3 и расплавленным NaOH начинается при 360° и сопровождается выделением воды. При нагревании смеси 10% UO_3 и 90% NaOH в отсутствие влаги и CO_2 до 400° образуется вязкое розово-красное соединение, переходящее при нагревании до 450° в устойчивое желтое соединение, анализы которого, произведенные различными методами, дают отношение U : Na от 1 : 0,5 до 1 : 1. Исследование р-ции UO_3 с NaOH путем определения кол-ва воды, выделяющейся при т-рах 400°, позволило авторам идентифицировать красный уранат как Na_4UO_5. При дальнейшем повышении т-ры или при действии воды Na_4UO_5 переходит в желтый уранат. Авторы считают, что расхождение аналитич. результатов объясняется либо тем, что желтое в-во является соединением переменного состава, зависящего от условий получения, либо неточностью результатов анализа. Н. П.

54208. Изучение реакций между селенистым ангидридом и трехокисью урана. Клод (Étude des réactions entre l'anhydride sélénieux et l'oxyde uranique. Claude Renée), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 643—644 (франц.)

При нагревании смеси $UO_3 + 3SeO_2$ в запаянной трубке в течение 6 час. при 350° и последующем нагревании при 450° до постоянного веса образуется UO_2SeO_3 (I), не растворимый в воде и CH_3COOH и растворимый в сильных к-тах и р-ре Na_2CO_3. В р-рах SeO_2 I растворяется до отношения I : $SeO_2 = 0{,}005$; р-ры неустойчивы и выделяют осадок $UO_2(HSeO_3)_2$ (II), выделяющегося также из р-ра UO_3 в водном р-ре H_2SeO_3 (III) и при р-циях нитрата или ацетата UO_2^{2+} с р-ром III. Гидролизуясь на холоду, II превращается в I. С помощью термовесов установлены превращения: выше 160° II → $H_2O + UO_2Se_2O_5$ (IV); между 290—350° IV → I + SeO_2; выше 550° 3I → $3SeO_2 + U_3O_8 + 0{,}5O_2$. Рентгенографически показано, что I, II и IV являются индивидуальными соединениями. И. Р.

54209. О механизме реакции окисления кобальта в растворах озоном. Крейнгауз Б. П., Чижиков Д. М., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 4, 141—142

При пропускании озонированного кислорода, содержащего до 3,5% O_3, через р-р $CoSO_4$ выпадает осадок $Co(OH)_3$. На основании результатов исследования этой р-ции авторы заключают, что она проходит следующие стадии: $O_3 \rightarrow O_2 + O$; $2CoSO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow Co_2(SO_4)_3 + H_2O$; $Co_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Co(OH)_3 + 3H_2SO_4$ как в присутствии нейтрализатора, так и без него; следовательно, окисление протекает в ионной форме, а не через окисление $Co(OH)_2$. Выделение $Co(OH)_3$, начинающееся при pH 1,8—2,5, ускоряется с введением свежего осадка $Co(OH)_3$; скорость р-ции определяется конц-ией H^+-ионов, т-рой, конц-ией O_3 в газовой смеси, степенью диспергирования O_3 и исходным содержанием Co в р-ре. Повышение pH > 3,0 ухудшает качество и состав осадка. Осадки кристалличны и содержат 8—10% активного кислорода. Г. Р.

54210. Образование сульфидов при взаимодействии сернистого железа с окислами металлов. I. Взаимодействие FeS с Al_2O_3 в присутствии углерода. Верт Ж. Л., Каменцев М. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 30—34

Исследование взаимодействия FeS с Al_2O_3 производилось при т-рах 1000—2000°. Установлено, что р-ция начинается при ~1400°. Образованию свободного Al_2S_3 предшествует образование $Al_2O_3 \cdot Al_2S_3$, устойчивого в условиях р-ции до 1700°, и $Al_2S_3 \cdot FeS$, устойчивого в интервале 1730—1850°. Р-ция образования Al_2S_3 заканчивается при т-ре >1850°, что находится в согласии с результатом произведенных термодинамич. расчетов. Испарение или разложение Al_2S_3 начинается при т-ре >1900°. А. Н.

54211. Дегидратации сульфата закиси железа. Диев Н. П., Тр. Ин-та химии и металлургии Уральского фил. АН СССР, 1955, № 3, 13—17

В результате опытов по дегидратации $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (I) в токе H_2 при 200° установлено, что дегидратация I до моногидрата происходит с постоянной скоростью и заканчивается за 5—7 мин; полная дегидратация наступает через 120 мин. На этом основании автор приписывает I ф-лу $(FeSO_4 \cdot H_2O) \cdot 6H_2O$. Г. А.

54212 К. Цирконий. Миллер Г. Л. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1955, 392 стр., илл., 18 р. 50 к.

54213 К. Неорганическая химия. Изд. 2-е, перераб. и доп. Моравец (Anorganická chemie. 2. přeprac. a dopln. vyd. Praha, SNTL, 1955, 542, [3] s., 28, 60, Kčs.) (чеш.)

54214 К. Неорганическая химия. (2). Испр. изд. Сибата (無機化學. 2. 改訂版. 柴田雄次. 岩波書店, 222 頁, 280 圓), Иванами-сётен, 1954, 222 стр., 280 иен (япон.)

54215 Д. Комплексы органических соединений алюминия и их электролиз. Лемкуль (Komplexe organischer Aluminiumverbindungen und ihre Elektrolyse. Lehmkuhl Herbert. Diss., F. f. allg Wiss., T. H. Aachen, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1370 (нем.)

54216 Д. Изучение синтеза хлорамина и гидразина. Драго (Studies on the synthesis of chloramine and hydrazine. Drago Russell Stephen. Doct. diss. Ohio State Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 970 (англ.)

54217 Д. Об амиде и амидосолях тория. Рабе (Über Thoriumamid und Thoriumamidosalze. Raabe Fritz. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1373 (нем.)

См. также: Элементы и простые в-ва 53828, 53900. Строение и св-ва молекул и кристаллов 53612, 53660—53663, 53673, 53693, 53730, 53731, 53734, 53879, 53886. Кинетика и механизмы неорганич. реакций 53930, 53932, 53933, 53936, 53937, 53940. Комплексные соед. 53611, 53641, 53642, 53690—53692, 53701, 53735, 53873, 53902, 54082, 54122, 54713, 55020. Солевые системы 53895, 53897, 53898

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

54218. **Атмосферный озон. Тейхерт** (Atmosphärisches Ozon. Teichert Friedrich), Urania (DDR), 1956, **19**, № 1, 27—30 (нем.)
Дан обзор методов анализа O_3 в разных слоях атмосферы и обсуждается значение O_3 для флоры, фауны и метеорологии. А. Г.

54219. **Дискуссия по вопросу возраста Земли и элементов.** Тр. 1-й сессии Комис. по определению абсолют. возраста геол. формаций, 1952, М., Изд-во АН СССР, 1954, 163—182

54220. **О возрасте земли и элементов. Чердынцев В. В., Гайдина Э. И.**, Тр. 1-й сессии Комис. по определению абсолют. возраста геол. формаций, 1952, М., Изд-во АН СССР, 1954, 157—162
Рассматриваются возможные методы определения возраста элементов и достоверность приводимых данных. Колебания возраста элементов (в млрд. лет) составляют по K 11—12 по Lu 110—260, по U 4,5—7,2. Расхождение интервалов может быть объяснено неодновременным образованием элементов и др. Л. К.

54221. **Радиоактивность и возраст Земли. Линненбом** (Radioactivity and the age of the earth. Linnenbom Victor J.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 2, 58—68 (англ.)
Обзор существующих методов определения абс. возраста пород и минералов. Рассмотрен вопрос о верхнем ($5 \cdot 10^9$ лет) и нижнем ($3 \cdot 10^9$ лет) пределах возраста Земли, о возрасте земной коры и метеоритов. Приведена сравнительная таблица этих возрастов, определенных различными методами. Л. Т.

54222. **Данные по радиоуглероду. V. Либби** (Chicago radiocarbon dates V. Libby W. F.), Science, 1954, **120**, № 3123, 733—742 (англ.)
Дана сводная таблица данных по возрасту, опубликованных Чикагским ун-том в интервале времени от 1 сентября 1953 г. до 1 сентября 1954 г Во всех расчетах период полураспада C^{14} принят равным 5568 ± 30 лет. Часть IV см. РЖХим. 1955, 39968. Л. К.

54223. **Опыт применения рубидиево-стронциевого метода к определению абсолютного амазонита. Буркеер Е. С., Буркеер В. В.**, Тр. 1-й сессии Комисс. по определению абсолют. возраста геол. формаций, 1952, М., Изд-во АН СССР, 1954, 30—39
Rb определялся химически. После выделения из амазонита чистых хлоридов щелочей по Л. Смиту, Rb определялся в этой смеси в виде Rb_2SnCl_6. Для отделения Ca от Sr применялся ацетон. Полнота разделения контролировалась с радиоактивным Sr^{89}. Возраст амазонита, найденный рубидиево-стронциевым методом, оказался равным миним. $410{,}0 \cdot 10^{10}$ лет, максим. $547{,}0 \cdot 10^{10}$ лет. Следовательно, можно признать геологич. возраст амазонита кембрийским. Л. К.

54224. **Содержание гафния и отношение гафния к цирконию в минералах и породах. Флейшер** (Hafnium content and hafnium-zirconium ratio in minerals and rocks. Fleischer Michael), Geol. Survey Bull., 1955, № 1021 A, 13 p. (англ.)
Обзор работ по определению Hf и Zr в минералах и породах. Отношение Hf : Zr в земной коре ~0,02. Минералы щел. пород, такие как нефелиновые сиениты, имеют более низкое отношение Hf : Zr, чем циркон из гранитных пород, минералы из гранитных пегматитов имеют самое высокое отношение Hf : Zr, особенно некоторые разновидности циркона: альвиты, циртолиты и т. д. Библ. 24 назв. Л. К.

54225. **Исследование урана и тория. Ристич** (Istraživanje urana i torijuma. Ristic Milan), Tehnika, 1955, **10**, № 10, 1424—1428 (серб.)
Обзор геохимии и минералогии U и Th, а также методов исследования (флуоресцентный, авторадиографический, использования электроскопа и счетчиков — пропорционального, Гейгер — Мюллера и сцинтилляционного). П. В.

54226. **Является ли отношение $O^{18} : O^{16}$ в карбонатных породах точным геологическим термометром? Краткий обзор русской литературы. Чилингар** (Is O^{18}: O^{16} ratio in carbonate rocks an accurate geologic thermometer? Brief review of russian literature. Chilingar George V.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1955, **39**, № 11, 2349—2350 (англ.)
Рассматривается ряд статей, из которых делается вывод, что советские исследователи отвечают утвердительно на заданный вопрос. Авторы статей (Трофимов, Бродский и др.) считают, что нет обмена между кислородом воды и карбонатных пород, благодаря чему метод определения т-ры морской воды во время отложений по изотопному составу кислорода достаточно точен. Э. Д.

54227. **Распределение макро- и микроэлементов среди некоторых совместно встречающихся железо-магнезиальных силикатов. Никкел** (The distribution of major and minor elements among some co-existing ferromagnesian silicates. Nickel E. H.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7-8, 699—703 (англ.)
Дополнительный табличный материал к работе под тем же заглавием (РЖХим, 1955, 45739). Г. В.

54228. **О геохимии метаморфизма. Хиэтанен** (On the geochemistry of metamorphism. Hietanen Anna), J. Tennessee Acad. Sci., 1954, **29**, № 5, 286—296 (англ.)

54229. **Открытие в горных породах радиоактивных веществ с применением прозрачных шлифов и ядерной эмульсии. Тваровская** (Localisation des substances radioactives dans une roche. Par l'application de la methode des plaques transparentes de granit et des emulsions nucleaires. Twarowska Bolesława), Acta phys. polon., 1954, **13**, № 4, 231—234 (франц.; рез. русс.)
Наклеивая или наливая на полированную поверхность породы фотоэмульсию, получали на ней отпечатки радиоактивных центров, связанных с точечными включениями циркона в биотите. Описанный эффект, по мнению автора, может быть применен для определения возраста пород. Г. В.

54230. **Геохимия и минералогия процессов выветривания горных пород. 2). Район Нордмарка, Осло. Батлер** (The geochemistry and mineralogy of rock weatherig. (2). The Nordmarka area, Oslo. Butler J. R.), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **6**, № 5—6, 268—281 (англ.)
Были изучены три серии изверженных пород Нордмарка (40 *км* севернее Осло): щел. сиенит, гиперстеновый монцонит и измененный оливиновый базальт, а также мусковитовые сланцы и глины, образующиеся при выветривании всех этих пород. В породах, помимо обычных макрокомпонентов, методом спектрального анализа определены: Ga, Cr, Li, Ni, Co, Cu, V, Zr, Mn, Y, Sr, Pb, Ba, Rb, Cs и F (точность спектральных определений ±10%). Было установлено, что в процессе выветривания горных пород и образования глин содержание Na, Ca, K и Si заметно меньше чем Al. В содержании Ti и Mn не наблюдается видимых изменений. Отношение Mg : Al возрастает в глинах, образовавшихся за счет выветривания пород, богатых Mg; точно так же увеличивается отношение Fe : Al. В процессе выветривания кристаллич. пород заметно уменьшается содержание Ga. Так, если отношение Al : Ga колеб-

лется от $5{,}5 \cdot 10^3$ в сиенитах до $13{,}7 \cdot 10^3$ в монцонитах, то в глинах оно обычно варьирует от $7{,}3 \cdot 10^3$ до $17{,}8 \cdot 10^3$. Отношение Mg : Ni в мусковитовых сланцах ниже, а в глинах выше, чем в исходных горных породах. Ни в одном случае не наблюдалось увеличения отношения Ni : Co в продуктах выветривания. Отношение K : Rb в глинах ниже, чем в породах, содержащих биотит и мусковит. Часть 1 РЖХим. 1956, 50556. Д. М.

54231. О взглядах К. Сулливана на происхождение руд. Старицкий Ю. Г. Информ. сб. Всес. н. и. геол. ин-та, 1955, № 2, 61—67

Разделение элементов по Ранкама и Сахама на сульфо- и оксифильные не отвечает природным свойствам и поведению их в земной коре. Показано отсутствие связи образования парагенетич. ассоциаций металлов и т-ры их плавления, в том числе для «пятиэлементной формации». Механизм движения элементов требует ионного состояния, а не атомарного, постулируемого автором. Доказывается, что нельзя теорией «гранитизации» объяснить генезис месторождения. Статью Сулливана см. РЖГеол, 1955, 15475. А. П.

54232. Генетические типы полиметаллических месторождений Центрального Казахстана и геологические условия их образования. Великий А. С., Сб. науч.-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр, 1955, № 1, 38—40

По геологич. условиям месторождения являются гидротермальными; характерна многостадийность рудоотложения, с выделением галенита в последних стадиях процесса. Выделяются 3 типа месторождений: 1. Метасоматические в карбонатных породах, в связи со скарнами и вне скарнов. 2. Метасоматические в силикатных (преимущественно кварцево-полевошпатных) породах. 3. Жильные, как в силикатных, так и карбонатных породах, с разновидностями — кварцевой и баритовой. Отмечается важное значение разрывных структур, контролирующих оруденение и определяющих формы рудных тел и месторождений. А. П.

54233. Осветленные породы некоторых полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. Великая Н. Н., Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 41—43

Гипергенно-осветленные образования, связанные с рудопроявлением, слагают зоны, простирание которых и мощность обусловлены зонами гидротермально-измененных пород. Характер осветленных зон зависит от структуры рудной зоны, свойств породы, пористости, трещиноватости, содержания пирита в руде и породе и т. д. Осветление происходит до нижней границы зоны окисления месторождений и сопровождается выносом железа, щелочей и щел. земель, накоплением кремнезема и почти неизмененным кол-вом глинозема, а также выносом Cu и Zn и, возможно, Pb. Широкое развитие получают тонкодисперсные минералы. Осветленные образования, не связанные с рудопроявлениями, имеют тот же минералогич. состав, но не подчинены определенным структурным элементам, в них нет остаточных сульфидов, охр и т. д. Осветленные зоны могут служить важным поисковым признаком. А. П.

54234. Заметка о необычайной находке хромита в Восточном Трансваале. Фоккема, Мендельсон (Note on an unusual occurence of chromite in the Eastern Transvaal. Fockema R. A. P., Mendelssohn E.), Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1954, **57,** 77—82 (англ.)

В самой нижней части критич. зоны Бушвельдского вулканич. комплекса обнаружены в пироксените мелкие прожилки хромита. Хим. состав пироксена (в %): SiO_2 54,01, Al_2O_3 2,08, Fe_2O_3 1,24, FeO 6,52, MgO 31,98, CaO 2,22, Na_2O 0,21, K_2O 0,13, H_2O 0,71, TiO_2 0,04, P_2O_5 следы, Cr_2O_3 0,33, MnO 0,14, сумма 99,61. Хим. состав хромита: SiO_2 0,20, Al_2O_3 17,78, Fe_2O_3 6,25, FeO 17,70, MgO 9,36, CaO следы, H_2O 0,46, TiO_2 0,70, Cr_2O_3 47,80, сумма 100,25. Допускается, что большая часть хромита образовалась путем кристаллизации богатого хромом остаточного расплава. Г. В.

54235. Гидротермально-измененные породы Бухтарминского района Рудного Алтая. Белькова Л. Н., Сб. Науч.-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр, 1955, № 1, 24—26

Выделяются два типа гидротермально-измененных пород, различных по возрасту, генезису, размерам и сопровождающих различные типы полиметаллич. оруденения. Первый — девонский и нижне-каменноугольный, большой мощности, пластовой формы с месторождениями пластообразного типа. Приурочен к кислым эффузивно-туфогенным породам, участвует в складчатости и разрывной тектонике наравне с неизмененными породами. Независим от герцинских интрузий. Второй — верхнепалеозойского возраста, малой мощности с незначительными месторождениями жильного типа, встречается в различных породах вплоть до герцинских гранитоидов. А. П.

54236. Титановисто-железистые латериты озера Мейера в Молокаи, Гавайи. Шерман, Фудзиока, Фудзимото (Titaniferous-ferruginous laterite of Meyer lake, Molokai, Hawaii. Sherman G. Donald, Fujioka Judith, Fujimoto Giichi), Pacif. Sci., 1955, **9,** № 1, 49—55 (англ.)

На склонах в районе озера Мейера в Молокаи твердые поверхностные слои почв обогащены конкрециями Fe_2O_3 и TiO_2. Содержание их колеблется от 30 до 43% от веса почвы. Почвы этих твердых слоев содержат больше TiO_2 (до 21%) и Fe_2O_3 (до 53%), чем рыхлые почвы смежных площадей. Обычно половина всего Ti содержится в виде свободной окиси, анатаза. Илы со дна озера содержат 22,36% TiO_2. Крупные железистые конкреции, найденные на берегу озера, содержат 20,56% TiO_2, мелкие с малым уд. весом 6,32%. Содержание Fe_2O_3 в тех и других >30%. Илы содержат заметное кол-во свободной TiO_2. Отмечена существенная разница между характером осадков выветривания и осадков твердых слоев. О. Ш.

54237. Стадии минерализации и типы руд полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. Талдыкин С. И., Гуменный Ю. К., Метер Е. Б. Сб. научн.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 40—41

Многостадийность формирования подтверждается разобщенным положением рудных тел разного минер. состава и наложением минер. комплексов. По текстурным свойствам намечается предварительно 6 типов сульфидных руд. Выделены две стадии мышьяковой минерализации. Отмечается различная интенсивность развития отдельных стадий на разных месторождениях. А. П.

54238. Геология и рудные отложения рудника Оминэ (Изучение медных руд из рудника Оминэ, префектура Иватэ. I). Такэути, Намбу, Вада (大峰鑛山の地質鑛床. 岩手縣大峰鑛山產銅鑛石の研究. 1. 竹内常彥, 南部松夫, 和田成人), 岩石礦物礦床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1953, **37,** № 1, 1—9 (япон.)

Подробное геологич. описание рудника. Л. К.

54239. Роль несмешивающихся растворов в магматическом петрогенезе. Холгейт (The role of liquid immiscibility in igneous petrogenesis. Holgate Norman), J. Geol., 1954, **62,** № 5, 439—480 (англ.)

54240. Изменение слюдистых минералов под действием угольной кислоты. Кеймелен (L'alté-

ration des minéraux micacés par l'acide carbonique. Keymeulen Jean van), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 651—653 (франц.)

Приведены эксперим. данные по изменению слюдистых минералов, подвергнутых действию CO_2 в водн. среде. Производился анализ продуктов взаимодействия, в которых определялось содержание SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3. Автор делает вывод, что слюдистые минералы под действием CO_2 химически разлагаются. В случае биотита наблюдалось образование желатинозного продукта, состоящего из $Fe(OH)_3$ с включениями тонких листочков биотита. Л. А.

54241. **Реакционный ряд шпинель — кремнезем (изучение несовместимых минеральных фаз). Фридман** (The spinel — silica reaction succession: a study of incompatible mineral phases. Friedman Gerald M.), J. Geol., 1954, **62**, № 4, 366—374 (англ.)

54242. **К геологии и петрографии юго-западной оконечности сложного Кутомарского плутона (Восточное Забайкалье). Козеренко В. Н.,** Уч. зап. Львовск. ун-та, 1954, **31**, № 7, 62—83

Описание интрузива гранитоидных пород, прорывающих палеозойские свиты. На размывной его поверхности местами ложится нижняя и средняя юра. Произведен колич. подсчет минералов в гранитах и гранодиоритах. Выполнены 3 хим. анализа гранодиоритов. Статья иллюстрирована микрофотографиями шлифов. Г. В.

54243. **Термическое изучение хлоритов. Николаева Э.,** Сб. студ. работ Среднеаз. ун-та, 1954, вып. 8, 37—47

Используя метод диагностики хлоритов с помощью термич. анализа (Иванова В. П., Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 120, Петр. сер., 1949), автор изучил хлориты безымянного полиметаллич. месторождения в Кураминских горах с использованием данных минералогич. и спектральных анализов. Изученные минералы относятся к магнезиальной группе, характеризуя низкотемпературные стадии гидротермального процесса, с которым связано оруденение в виде мелко вкрапленного пирита, галенита и сфалерита. К хлоритам отнесены некоторые другие минералы, принимавшиеся ранее за змеевики. Г. В.

54244. **Кристаллы пирита из Березовского месторождения на Среднем Урале. Ершов П. Я., Ярош П. Я.,** Тр. Горно-геол. ин-та Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 223—227

Гониометрически установлена для двух найденных кристаллов редкая форма пентагондодекаэдра. Электротравлением получены фигуры на различных гранях и срезах кристаллов и дано их описание. А. П.

54245. **Количественное определение «водорастворимого кальция» в гипсе. Кампен, Нейст, Нейс** (Het bepalen van «in water oplosbaar calcium» in gips. Campen W. A. C., Nijst L. J. H., Neis P. J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 53, 945—947 (голл.)

Описание метода определения в гипсе ионов Ca, способных к обмену с ионами Na. Размешивают 1 *г* гипса с 10 *г* сахара в 1 *л* воды, в фильтрате определяют Ca. Титрование производится трилоном Б с мурексидом. Конец титрования определяется фотометрически при $pH \sim 11,0$. К. Г.

54246. **О флюорите из нижнекембрийских пород Алданского района Якутской АССР. Ходак Ю. А.,** Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 533—536

Трехсотметровая толща нижнекембрийских отложений, сложенная доломитами и глинистыми доломитами, иногда с прослоями песчаников и известняков, повсеместно содержит флюорит. Содержание в доломитах CaF_2 0,0002—0,0006%. Устанавливаются сингенетичные образования в виде мельчайших вкраплений, диагенетич. конкреции с большим содержанием CaF в некоторых пластах доломита и вторичные, довольно разнообразные и многочисленные, развитые в районе выходов послеюрских интрузивных пород. Вторичные скопления возникают за счет сингенетичного рассеянного флюорита. А. П.

54247. **Редко наблюдаемая зернистая текстура оолитового известняка. Умова Л. А.,** Тр. Горно-геол. ин-та Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 241—242

Известняк, первоначально оолитовый, при обрастании оолитов светлым кальцитом получил зернистую структуру. Размер зерен 2—3 *мм*, оолитов 0,8—2 *мм*. Содержание CaO 38,97%, MgO 11,55%. А. П.

54248. **Дифференциальное поверхностное выветривание доломита Бигхорн. Джонсон, Биге** (Differential surface weathering of Bighorn dolomite. Johnson Clayton H., Biggs Donald L.), J. Sediment Petrol., 1955, **25**, № 3, 222—225 (англ.)

Причиной неровной, шишковатой поверхности выветривания доломитов является присутствие мелких включений кварца или опала, распределенных неравномерно в породе. Большая часть кварца и весь опал являются аутигенными. А. П.

54249. **Литология нижнемеловых отложений центрального и северного Дагестана. Горбунова Л. И.,** Тр. Всес. н.-и. геол.-развед. нефт. ин-та, 1955, вып. 6, 36—96

Для района характерно преобладание терригенных пород, в основном алевролитов и алевритовых глин, с содержанием кальцита в виде цемента обычно в пределах 5—10%, иногда до 40—50%. Данные хим. состава глин показывают высокое содержание окислов в %: Al_2O_3 23; Fe_2O_3 4,33—14,89; K_2O 2—4; MgO 1,49; глинистое в-во состоит из бейделлитов и гидрослюд. Известняки, имеющие подчиненное значение, встречаются в низах разреза и отличаются обычно высоким содержанием $CaCO_3$: 81—96%. Глауконит наблюдался в небольшом кол-ве. Содержание битума в породах колеблется в пределах 0,0006—0,01, не превышая 0,08%. Л. Ф.

54250. **Некоторые физико-механические свойства аджаметского спонголита. Ломадзе Д. Р.,** Тр. Ин-та строит. дела АН ГрузССР, 1955, 5, 155—169

Физико-механические свойства спонголита Аджамети-Чхарского района позволяют применять его в качестве стенового материала, для произ-ва силикатного кирпича и наполнителя для легкого бетона. Конкреции халцедона из спонголита могут заменить кварцит в произ-ве ферросилиция. А. П.

54251. **Физико-химические свойства некоторых бентонитов Новой Зеландии. Гордон, Роджерс, Расселл, Труэрн** (The physico-chemical properties of some New Zealand bentonites. Gordon F. R., Rogers J., Russell B., Trewern L. C.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1955, **B37**, № 2, 132—141 (англ.)

Приведены данные хим., спектрального и дифференциального термического анализов 10 образцов бентонитов. Средний хим. состав (в %): горючие 11,3—21; Al_2O_3 12,3—18,1; R_2O_3— Fe_2O_3 2,0—12,6; TiO_2 0,2—1,0; CaO 2,2—9,3; MgO 0,6—1,2; K_2O 0,8—2,0; Na_2O 0,3—2,3; SiO_2 49,7—64,5; H_2O 5,1—13,9; $CaCO_3$ 0,0—15,9. А. Г.

54252. **Глинистые минералы. Томас** (Clay minerals. Thomas Henry C.) Yale Scient. Mag., 1954, **28**, № 5, 28—30, 32 (англ.)

54253. **Влияние ионообменных смол на оливин и серпентин. Масэ, Утикава** (橄欖石および蛇紋石に對するイオン交換樹 脂の作用について・ 間瀬判藏,

内川吉男）, 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 7, 500—502 (япон.)

Работа является первой попыткой обработки минералов ионообменными смолами, основанная на том, что оливин и серпентин содержат в качестве основных компонентов ионные соединения. Установлено: 1) силикатные минералы (разлагаемые кислотами) оливин и серпентин, в результате взмучивания в воде и последующего размешивания со смесью сильнокислотного катионита с сильноосновным анионитом начинают хорошо растворяться; 2) обмен и растворение компонентов минералов увеличиваются при уменьшении зернистости оливина, серпентина и ионообменной смолы и увеличении продолжительности р-ции; 3) однако для R_2O_3 и SiO_2 имеется оптимум продолжительности р-ции, отвечающей наибольшей растворимости (в условиях данного опыта 4 часа), после чего растворение уменьшается; 4) при повышении т-ры р-ции растворимость металлич. компонентов минералов (R_2O_3 и MgO) увеличивается, а кремневой к-ты (SiO_2) уменьшается; 5) молярное отношение растворенных MgO и SiO_2 обычно выше теоретич. величины и приближается к ней при низкой т-ре. Л. Л.

54254. Современное состояние и возможность эксплуатации залежей боратов в Чиликолпа (департамент Такна, Перу). Альва-Сальданья (Estado actual y posibilidades de la explotación de las borateras de Chilicolpa (Tacna). Alva Saldaña Luis), Bol. Soc. quim. Peru, 1954, **20**, № 3, 129—136 (исп.)

Предложен более дешевый способ обогащения боратовых руд с использованием залежей вулканич. серы вблизи месторождения. Бораты представлены, в основном, боронатрокальцитом (улекситом), с примесями хлоридов и сульфатов K и Na. Ориентировочные запасы месторождения 24000 *т* боратов (12000 *т* H_3BO_3). По мнению автора, образование месторождения связано с фумарольной деятельностью. Б. З.

54255. Геохимическое изучение вулканов Японии (30). Летучие компоненты вулканических пород. (31). Метод определения хлора в вулканических породах. Ивасаки, Кацура, Сакато (本邦火山の地球化學的研究 . その . 火山岩中の揮發性成分. その. 火山岩中の鹽素の定量法. 岩崎岩次, 桂敬, 坂戸直行）, 日本化學雑誌, Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 778—782; № 10, 1116— 1119 (япон.)

XXX. Вулканические породы японских вулканов (андезит, базальт, кварцевый андезит, липарит) подвергались нагреванию до т-ры 200, 500, 800, 1200°. Обнаружено 8 видов улетучивающихся в-в: CO_2, N_2, CO, O_2, Ar, SO_2, (H_2S), HCl и большое кол-во воды. Установлено, что деление летучих в-в зависит от их свойств, поэтому при различных т-рах происходит улетучивание различных компонентов в различных кол-вах.

XXXI. Авторы использовали точный и удобный метод определения небольших кол-в Cl в вулканич. породах, предложенный одним из авторов (Iwasaki I. и др., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, **25**, 226). По этому методу проводится совместное плавление порошка материала с Na_2CO_3. В промытом фильтрате колориметрически определяют Cl. Возможно определение 0,002—0,1% Cl. Проведено сравнение с методом определения Cl путем его удаления нагреванием. Сообщение 29 см. Нихон кагаку дзасси 1951, **72**, 736. Л. Л.

54256. Корреляция соленосных толщ по данным спектрального анализа. Катченков С., Новости нефт. техники. Нефтепромысл. дело, 1955, вып. 12, 3—6

На материале опорной скважины (спектральные анализы образцов через каждые 10 *м* проходки) произведено расчленение немой соленосной толщи Эмбенского района в интервале 1225—2454 *м*. По относительному содержанию Na и K толща разделена на 2 горизонта: нижний — натриевый (2436—1820 *м*) и верхний — натриево-калиевый (1773—1225 *м*). Последний состоит из слоев, более или менее обогащенных калием. По B нижний горизонт разделен на 2 подгоризонта. Элементы Ba и Cu использованы для более дробной градации верхнего горизонта. Содержание Ca и Sr по всей соленосной толще приблизительно одинаковое. Дано обоснование преимуществ спектрального метода корреляции. Приведены спектрокаротажные диаграммы по линиям спектра: Na 5153, K 4040, Mg 5183, B 2498 A. Г. В.

54257. Дополнительное сообщение о минералогии пещеры Новой Реки. Меррей (Supplemental report on mineralogy of New River Cave. Murray John W.), Amer. Caver, 1954, № 16, 77—82 (англ.)

В дополнение к работе автора, опубликованной ранее (Bull. Nat. Speleolog. Soc. 1951, № 13, 50—54), приведены данные о т-рах воздуха и воды, анализах воды и осадков пещеры. Отмечено, что некоторые слои осадков покрыты налетом черного цвета. Хим. исследование показало, что этот налет состоит из углерода. Для отбора проб воды, стекающей каплями со сталактита, сконструирован новый прибор — трубка, позволяющая отбирать пробы с наименьшими изменениями. Приведено описание прибора. Хим. анализы осадков показали, что проба арагонита, отобранная с внешней стороны сталактита, содержит (в %): SiO_2 5,62; $(Fe, Al)_2O_3$ 3,68; CaO 47,1; MgO 2,90; CO_2 41,2; проба арагонита, отобранная с внутренней стороны, соответственно: 0,03; 0,01; 55,8; нет; 43,7. Сталагмит в большей части состоит из арагонита состава соответственно: 0,05; 0,01; 55,6; нет; 43,5 и в меньшей из кальцита состава: 0,05; 0,05; 54,3; 1,20; 43,9. Две другие пробы представляют: одна арагонит состава соответственно: 0,03; 0,01; 55,5; нет; 43,5, другая кальцит состава: 0,01; 0,03; 55,1; 0,90; 44,1. SO_4 во всех пробах отсутствует. Эти данные, а также анализы вод позволяют выяснить характер различных форм $CaCO_3$ в связи с условиями осадкообразования. О. Ш.

54258. О нижнекембрийских морских битуминозных породах северного склона Алданского массива. Зеленов К. К., Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1955, вып. 155, 116—135

Геолого-петрографическое описание черных карбонатных пород, обогащенных органич. в-вом. В известняках, мергелях, доломитах так называемой синской свиты (середина Cm_1) содержание органич. C составляет 0,03—17,42%. Такое обогащение автор связывает с временным расцветом планктона в синском море, когда, благодаря усиленному вертикальному водообмену, непрерывно поступали из глубин необходимые биогенные элементы. Приведены 56 хим. анализов известняков, мергелей и доломитов, в которых определялись R_2O_3, CaO, MgO, CO_2, $C_{орг}$. Г. В.

54259. Экспериментальное изучение дифференциальной подвижности компонентов горных пород и руд. Черворук С. Г., Ромашева М. Р., Сб. научн.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 43—44

Фильтрационный эффект 0,1 и 0,01 *М* р-ров $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ изучался двумя методами: фильтрацией через пластинки и осмотич. методом. Исследованы доломитизированный известняк, кварцевый песчаник, алевролит, аргиллит. Степень полупроницаемости увеличивается с уменьшением радиуса пор пород и с уменьшением конц-ии (для всех р-ров). Данные по фильтрации аналогичны: породы с радиусом пор

$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-5}$ *см* практически не меняют конц-ию, для песчаника с порами $2 \cdot 10^{-4}$ *см* понижение конц-ии $>50\%$ для 0,01 *М* р-ра. А. П.

54260. О применении полиэфирной искусственной смолы для изготовления шлифов песка и рыхлых пород. Фредриксон (Über die Anwendung von Polyesterkunstharz für die Herstellung von Dünnschliffen von Sand und Lockergesteinen. Fredriksson Kurt), Mikroskopie, 1955, **10**, № 5—6, 201—204 (нем.; рез. англ.)

В качестве цементирующего средства при изготовлении прозрачных петрографич. шлифов рекомендуется полиэфирная смола с показателем преломления канадского бальзама (1,55—1,56), застывающая при комнатной т-ре. Впервые эту смолу стали применять при изготовлении зоологич. и палеонтологич. препаратов. Г. В.

54261. К происхождению челкарского каустобиолита. Лавров В. В., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 128—129

В Северном Приаралье отмечен выход на поверхность жидкого каустобиолита, нацело состоящего из гумусовых к-т. Пройденная по соседству скважина вскрыла на небольшой глубине водоносные пески и гумусированные глины, переходящие книзу в матовый уголь. Анализ вод из песков показал их щел. характер и заметные кол-ва Al^{3+} при отсутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Процесс образования каустобиолитов рисуется в следующем виде: щел. воды извлекают из бурых углей гумусовые к-ты, которые в форме устойчивых гуматов Na^{+} и K^{+} выносятся на дневную поверхность. Пыльцевой анализ подтвердил связь гумусовых кислот с углями среднего олигоцена. З. С.

54262. Закономерности распределения сернистых соединений в углях Донбасса. Широков А. З., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 281—282

Приведенные картограммы выявляют закономерное обогащение углей Донбасса сернистыми компонентами в направлении с юга на север и северо-восток. Распределение сернистости углей отображает различие в геологич. и геохим. условиях, существовавших в различных зонах Донбасса в период накопления угленосной толщи. Образование в ископаемых углях серы шло через превращение сульфатов, содержащихся в морских водах, в сульфиды, причем процесс протекал в щел. среде при участии редуцирующих серу бактерий. Н. С.

54263. Главнейшие дискуссионные вопросы современной науки о происхождении нефти. Миронов С. И., Сов. геология, 1955, № 47, 3—13

Даны современные представления об органич. происхождении нефти и поставлен целый ряд вопросов для дальнейших физ.-хим. исследований в решении проблемы генезиса нефти. А. Ф.

54264. Стадии нефтеобразования и их место в системе геохимических циклов углерода. Успенский В. А., Сов. геология, 1955, № 47, 29—43

Дана подробная схема круговорота С в биосфере. Начальный цикл состоит в преобразовании CO_2 в С органич. в-в в результате фотосинтеза растительностью. Первым этапом нефтеобразования служит образование исходного органич. в-ва — углеводородов. Основной источник углеводородов — биогенное новообразование их за счет липоидной части захороненного органич. в-ва. Постепенно погружаясь, осадок претерпевает ряд преобразований под влиянием ферментов, каталитич. действия глинистых минералов, приводящих к образованию углеводородов-битумогенов. Метаморфизация органич. в-в в ходе погружения осадка в зоне катагенеза сопутствуется выделением газообразных продуктов, которые способствуют первичной миграции битумогенов. Образующаяся залежь сначала представляет собой залежь газа с небольшим кол-вом нефти. Постепенная эффузия газа через кровлю приводит к установлению нормальных соотношений между нефтью и газом в залежи. Процесс нефтеобразования закончен, нефть впервые выступает как самостоятельное природное в-во. В дальнейшем нефтяная залежь вступает в «эрозионный» цикл — цикл многообразных превращений, ведущих к формированию различных типов нефтей. А. Ф.

54265. Исследование происхождения нефти: распространенность углеводородов в современных осадках. Смит (Studies on origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in recent sediments. Smith P. V., Jr) Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1954, **38**, № 3, 377—404 (англ.)

Для извлечения органич. составной части из анализируемых образцов современных морских илов использовался р-ритель следующего состава: 70% бензола, 15% ацетона, 15% метанола. Элементарный органич. анализ выполнялся хроматографически. При этом использовалась колонка, заполненная активированным Al. Образец вводился в колонку с *н*-гептаном, парафины и нафтены элюировались с *н*-гептаном, ароматич. соединения с бензолом, S-, N- и O-содержащие соединения с пиридином, ацетоном и метанолом. Произведенный таким образом анализ позволил обнаружить жидкие углеводороды в органич. части современных донных отложений соленых, солоноватых и пресных вод. Были открыты также парафины, нафтены и различные ароматич. компоненты. Кол-во свободного углеводорода колеблется от 9—11,700 частей на 1 млн. сухого осадка. Экстраполяция полученных данных на 3 колонках позволяет установить колебания 612—1414 тыс. тонн неочищ. нефти на куб. милю осадка. Возраст исследуемых илов, найденный по C^{14}, равен 11 800—14 600$\pm$1 400 лет. Л. К.

54266. Закономерности изменения упругости растворенных в воде газов в зависимости от положения контура нефтегазоносности. Белякова Е. Е., Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1955, № 1, 99—103

Выявлены закономерности снижения упругости растворенных в воде газов за пределами контура залежей. Для газовых залежей снижение упругости идет без резкого скачка, для нефтяных залежей характерен резкий скачок в снижении упругости. Приводятся 5 графиков. Изменение упругости газа сопровождается изменениями качеств. состава газов: падает содержание тяжелых углеводородов (особенно CH_4), нарастает N_2, в результате окислительно-восстановительных процессов в законтурной зоне. Присутствие в водах трех групп горизонтов H_2S, сульфидов, CO_2, биогенного азота или нафтеновых к-т рассматривается как показатель стадийности окислительно-восстановительного состояния системы нефть — вода — порода — газ. Комплекс показателей, полученных для трех скважин, позволяет установить контур залежи. Т. Г.

54267. Исследование органического вещества почвы Черновицкого района. Домбровский А. В., Петрова Г. О. (Дослiдження органiчних речовин грунту Чернiвецького району. Домбровський А. В., Петрова Г. О.), Наук. зап. Чернiвецьк. ун-ту, 1955, **11**, 59—67 (укр.; рез. русс.)

Из почвенного гумуса выделены две фракции гуминовых к-т (ГК) и в них определено общее содержание карбоксильных и фенольных групп; при этом установлено, что ГК данного образца богаты фенольными гидроксилами. Определены оптич. свойства р-ров ГК и порог коагуляции р-ром $CaCl_2$. Б. Э.

54268. О рудах, намываемых водами реки Огагава. Кондэ (遠賀川の鑛害問題. 小出博), 自然, Сидзэн, 1955, **10**, № 4, 60—68 (япон.)

54269. **Изучение метаболизма в природной воде. 2. Об отношениях равновесных концентраций различных видов угольной кислоты, растворенной в природной воде.** Сарухаси (天然水中の物質代謝の研究. 第2報. 水中の炭酸物質の平衡濃度比について. 猿橋勝子), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 11, 1294—1308 (япон.)

Проведено определение ΣCO_2 в воде по методу абсорбции, по методу микродиффузии и по константам диссоциации CO_2 в чистой воде (Harned H. S., Davis R., J, Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 2030; Harned H. S., Scholes S. R., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 1706; Buch K. Merentutkimuslaitoksen Julkaisu Havsforskningsinstitutets Skrift, № 151, 1951 Helsinki). Вычислены таблицы молярного отношения H_2CO_3, HCO_3^- и CO_3^{2-} при т-ре воды 0°— 30° через каждые 2° и pH 5,0—10,4 (пресная вода) и 7,4—8,4 (морская вода) с интервалом в 0,1. Для морской воды учитывалось также содержание Cl (15—21%). Часть 1 см. РЖХим. 1956, 39389 Л. Л.

54270. **Биогенные элементы в грунтовых растворах Охотского моря.** Бруевич С. В., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 3, 519—522

Интенсивность накопления биогенных элементов (БЭ) NH_4, P и щелочности в грунтовых растворах (ГР) верхнего слоя осадков (из дночерпателя) определяется в основном содержанием и природой органич. в-ва осадков и их механич. составом, связанным в большинстве случаев с глубиной моря. Максим. щелочность и конц-ии NH_4 и P наблюдались в мелководных прибрежных или шельфовых районах (глубины 0—200 *м*), что обусловлено высокой продуктивностью этих районов и в самых глубоководных (более 3000 *м*) в силу тонкого механического состава осадков, трудной их промываемости и малой скорости седиментации; средние конц. БЭ отмечены на средних глубинах (200—2000 *м*). Миним. конц-ии БЭ в ГР приурочены к пескам, максим.— к глинистым, алеврито-глинистым и диатомовым илам. Закономерности распределения Si отличаются от таковых для других элементов и определяются растворимостью силикатного материала. В Каспийском море, как и в Охотском, максим. конц-ии БЭ в ГР были отмечены в самых мелководных и самых глубоководных районах. О. Ш.

54271. **Морская абразия, ее типы и формы.** Дзенс-Литовский А. И., Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1955, **12**, 93—105

Абразия морских берегов является результатом механич., хим., биохим. и гидробиологич. воздействия морской воды на карбонатные породы, слагающие берега. Наблюдается множество котловинок, которые при волнении моря заполняются морской водой; испарение последней обусловливает увеличение конц-ии Cl от 15,6 до 20,5 *мг/л*. Кол-во CO_2 утром составляет 80, вечером 30,5, а ночью 82 *мг/л*. Щелочность (*мг-экв/л*) при восходе солнца 1,900, вечером 0,805, ночью 2,150, и 2,500 перед восходом солнца. Увеличение CO_2 ночью, очевидно, происходит за счет жизнедеятельности организмов. Поэтому наблюдается понижение pH ночью и увеличение днем. Таким образом биохим. процессы в углублениях береговых скал карбонатных пород обогащают морскую воду CO_2, и в ночное время часть $CaCO_3$ цемента породы превращается в $Ca(HCO_3)_2$ В дневное же время в углублениях осаждается $CaCO_3$. М. К.

54272. **Растворимость кислорода в чистой и морской воде.** Геймсон, Робертсон (The solubility of oxygen in pure water and sea-water. Gameson M. L. N., Robertson K. G.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 9, 502 (англ.)

В дополнение к опубликованной ранее работе (РЖХим, 1956, 43018) по растворимости O_2 в чистой и соленой воде в интервале 2—40° при 760 *мм* рт. ст. для влажного воздуха, свободного от CO_2, предложено более простое ур-ние, которое дает хорошее совпадение с эксперим. данными. Установлено, что растворимость O_2 линейно зависит от солености воды. С. Б.

54273. **Осмотическое давление морской воды, рассчитанное по экспериментальному понижению упругости пара.** Вильсон, Аронс (Osmotic pressures of sea water solutions computed from experimental vapor pressure lowering. Wilson K. G., Arons A. B.), J. Marine Res., 1955, **14**, № 2, 195—198 (англ.)

Для природных образцов морской воды в зависимости от конц-ии Cl (в %) в интервале т-р 0°—35° измерено осмотич. давление. Даны размеры возможных ошибок для разных т-р и отклонения эксперим. значений от теоретически вычисленных. А. Г.

54274. **Составные части органических веществ в морской воде. Солнечная радиация в морской среде.** Креах (Quelques composants de la matière organique de l'eau de mer litorale. Hélio-oxydation dans le milieu marin. Creac'h Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 437—439 (франц.)

Исследовано влияние солнечной радиации на разложение лимонной и яблочной к-т. В качестве источника света пользовались ртутной лампой с λ 3100 A; исходная конц-ия 0,001 *М*. Через 23 часа после начала опыта в р-рах найдены ацетон и ацетальдегид, являющиеся продуктами распада лимонной и яблочной к-ты. При дальнейшем воздействии лучей в р-рах обнаружены новые продукты разрушения этих в-в (ацетон, уксусная к-та, ацетальдегид, формалин, муравьиная к-та). Указанные соединения в дальнейшем определяли в морской воде (7—12 *л*). К отфильтрованной воде добавляли 0,4 *г/л* янтарной к-ты и отгоняли. В последовательно проведенных отгонах при соответствующих условиях определяли: ацетон — иодометрически, ацетальдегид — колориметрически по методу Фромажо и Н. Хейтца, формалин — хромовой к-той, муравьиная к-та — восстановлением до формалина по методу Гранта. Уксусная к-та после соответствующей обработки определялась в виде ацетона (иодометрически). В пробе морской воды, отобранной 9 мая 1955 г. в Порсподере (Атлантическое побережье), обнаружено следующее кол-во органич. в-в (*мг/л*): лимонная к-та 0,025; ацетон 0,0175; яблочная к-та 0,055; ацетальдегид 0,008; муравьиная к-та 0,68; формалин 0,009; уксусная к-та 0,26. Проба морской воды, отобранная 5 апреля 1955 г. в Аркашоне была подвергнута облучению в лаборатории в течение 22 дней. По истечении этого времени кол-во формалина в воде, по сравнению с первоначальным, увеличилось в 4 раза. В. Б.

54275. **Химический состав грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива.** Горшкова Т. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **31**, № 1, 123—144

Понижение хлорности грунтовых р-ров (ГР) вглубь осадков (до 40—50 *см*) указывает на происходящее за последнее столетие осолонение Азовского моря (АМ) и Таганрогского залива (ТЗ). Отмечены следующие изменения в содержании биогенных элементов (БЭ) в ГР. Кол-во P в верхнем слое осадка (ВСО) весной падает до 0, летом возрастает в среднем до 0,5 *мг* P/*л*. По вертикали вглубь содержание P в ГР возрастает до 1—8 *мг* P/*л*. Сезонные колебания проявляются слабее. Содержание Si в ГР составляет в *мг* Si/*л*: в ВСО 5—10; нижнем (5—8 *см*) 25—30; в слое 40—50 *см* 46. NO_2 и NO_3 почти отсутствуют. Содержание аммиачного азота в ГР составляет в *мг* N/*л* в ВСО в среднем ~5;

с глубиной увеличивается, в слое 5—8 *см* до 10; в слое 20—50 *см* до 19. Отмечается возрастание величины щелочности как от кутовой части ТЗ к АМ, так и от прибрежных к центральным р-рам АМ. С глубиной щелочность возрастает. В ГР грубозернистых осадков окисляемость близка к окисляемости придонной воды, в илах она возрастает в 3—8 раз. pH в среднем для всего АМ равен 7,8, для слоя 5—10 *см* — 8,0 и для слоя 40—50 *см* — 8,12. О. Ш.

54276. **Химический состав снега района г. Харькова.** **Денисов П. В., Бугаев А. А.** (Хімічний склад снегу району м. Харкова. Денисов П. В., Бугайов А. А.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 1, 75—78 (укр.; рез. русс.)

Зимой 1954—55 гг. собрано и проанализировано 18 образцов снега. Хим. состав его в *мг/л*: Na + K 0,71—4,60; Ca 2,20—10,41 (кол-во Ca возрастает пропорционально величине минерализации и HCO_3); Mg 0,35—2,55; NH_4 0,11—0,96; HCO_3 2,78—24,40; SO_4 5,00—16,08; Cl 1,06—5,30; NO_2 следы; NO_3 0,05—1,12; SiO_2 0,06—1,32; Fe^{2+} до 0,09; Fe^{3+} до 0,71; CO_2 (свободн.) 1,32—5,84; O_2 9,30—13,2; окисляемость 0,56—4,10; минерализация 13,14—60,17. CO_3^{2-} и PO_4^{3-} отсутствуют; pH 6,34—6,82. Установлена зависимость величин общей минерализации и конц-ии отдельных ингредиентов от т-ры воздуха, силы и направления ветра. М. Г.

54277. **Калий в дождевой воде.** **Такасима** (雨水中のカリウムについて．高島良正)，日本化學雜誌 Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 10, 1148—1151 (япон.)

В течение 1 года в г. Фукуока проводилось определение K и Cl в дождевой воде. Содержание Cl сильно колеблется в зависимости от погоды в пределах 0 — 14,11 *мг/л*. Максим. содержание K 0,56 *мг/л*. Содержание солей наиболее велико в начале выпадения дождя, а к концу уменьшается, причем у Cl это падение происходит резко, а у K медленно. Определена зависимость между содержанием K и Cl и направлением ветра. Содержание K и Cl гораздо выше, когда ветер дует с моря, причем для Cl наблюдается более резкая разница. Отношение между K и Cl в дождевой воде при ветре с моря (0,072) приближается к их отношению в морской воде (0,022). Постепенное уменьшение содержания K объясняется тем, что он меньше, чем Cl, подвергается вымыванию дождевой водой. Л. Л.

54278. **Принципы прогноза гидрохимического режима грунтовых вод северной части Прикаспийской низменности.** **Каменский Г. Н.**, Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1955, **12**, 57—70

В северной части Прикаспийской низменности выделены три типа гидрохим. режима грунтовых вод и для них дан прогноз измерения режима при орошении. 1-й тип относится к дренированным участкам с хорошо выраженным поверхностным и подземным стоком, при этом происходит рассолонение пород. II-й тип наблюдается в бессточных участках, где преобладает засолонение. III-й тип — сочетание участков засолонения и рассолонения. При орошении соответственно для каждого типа произойдет усиление названных процессов. Данные типы намечены на основе составленного автором ур-ния солевого баланса. Под влиянием фильтрации пресных вод из орошаемого канала происходит замещение высокоминерализованных соленых грунтовых вод пресными водами из канала. В этом случае происходит резкое изменение гидрохим. режима — вызывается дополнительное интенсивное выщелачивание засолоненных грунтов и процессов обменной абсорбции в случае присутствия глинистых колл. частиц. М. К.

54279. **К гидрохимии подземных вод северо-западного Прибалхашья.** **Посохов Е. В.**, Гидрохим. материалы, 1955, **25**, 183—188

Для данного района характерны воды с повышенным содержанием сульфатов, на что указывает наличие сульфатных озер и солончаков. Можно выделить несколько типов вод. 1. Рудничные воды, приуроченные к вторичным кварцитам с медным оруденением, имеют повышенное содержание Fe, Cu, Pb, Zn и относятся к сульфатно-алюминиево-кальциевому типу. 2. Сульфатно-натриево-кальциевые воды в районе озера Кокдомбак, выделяющие гипс; минерализация (М) их достигает 94,1 *г/л*, содержание SO_4^{2-} 9,46 *г/л*. 3. В котловине озера Терсаккан воды с М 12,6 *г/л* содержат SO_4^{2-} 3,66 *г/л*. 4. В долине реки Токрау в верхнем и среднем течении М подземных вод 0,7—1,1 *г/л*, в нижнем течении увеличивается до 2,5 *г/л*. 5. В плесах р. Моинты вода хлоридно-сульфатно-натриевая с М 2,2—5,3 *г/л*. Сульфатно-натриевые воды в районах р. Каратал и сопки Джусалы слабо минерализованы — не более. 0,5 *г/л*. Л. Ф.

54280. **О состоянии веществ, находящихся в природной воде. II. Кремневая кислота, полученная при гидротермальной обработке кремневой кислоты и силикатов.** **Окура** (天然水中の物質の狀態について．第２報珪酸及び珪酸鹽の熱水處理により生成する珪酸．大藏武)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 918—921 (япон.)

В продуктах, выбрасываемых фумароллами вулканов, и в паре котлов высокого давления содержится большое кол-во кремневой к-ты. Предположено, что значительная часть кремневой к-ты содержится в выбрасываемом паре в виде микрочастиц. Чтобы проверить это предположение, частицы различных видов кремневой к-ты и ее солей (кварц, опал, биотит, вулканич. пепел и др. силикагель, растворимое стекло, силиказоль, цеолит) — были подвергнуты гидротермальной обработке и исследовали состояние кремневой к-ты в конденсированном паре. Установлено, что во всех случаях значительное кол-во кремневой к-ты переходило в пар в виде микрочастиц. Это явление автор объясняет следующим образом: кремневая к-та в ионном или молекулярном состоянии в воде при нагревании переходит в состояние микрочастиц, плохо растворимых в воде. Часть I см. РЖХим, 1956, 12706. Л. Л.

54281. **Движение природных газированных вод в скважинах.** **Богородицкий К. Ф.**, Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1955, **12**, 71—88

В газирующих скважинах до глубины насыщения имеет место увеличение гидростатич. давления и оно выражается кривой линией; касательные к ней образуют с осью ординат углы, тенгенсы которых в первом приближении характеризуют объемные веса газо-водной смеси на глубине, соответствующей точке касания. С глубины насыщения нарастание давления происходит, как и в обычных водяных скважинах, согласно закону прямой линии. Дано ур-ние, выражающее зависимость между давлением и высотой подъема газированной воды в самоизливающейся скважине. К. Б.

54282. **Геохимическое и электрокаротажное обследование опытной буровой скважины на природный газ, пробуренной у города Окая, префектура Нагано.** **Мотодзима, Ядзаки, Каку, Хорикава, Хатасэ** (長野縣岡谷市天然ガス試掘井調査報告．本島公司，矢崎清貫，加來一郎堀川義夫，畑瀬安彥)，地質調査所月報, Тисицу тёсасё гэппо, Bull. Geol. Surw. Japan, 1955, **6**, № 7, 55—62 (япон.; рез. англ.)

Приводятся результаты исследований кернов и геологич. разрез скважины с нанесением данных элек-

трокаротажа (уд. сопротивление и собственно потенциал поляризации) и кривые изменения данных анализа кернов. Керны исследовались по водн. вытяжкам на содержание Cl^-, NH_4^+, HCO_3^-, pH и цвет воды. Кроме того, определялись уд. вес и процентное содержание воды. На основании этих данных было выделено 3 газовых горизонта на следующих глубинах: 1) главный газовый резервуар 40—100 *м*, 2) 150—200 *м* и 3) 320—400 *м*. Но на основе геохим. интерпретации авторы сделали вывод, что в данном районе нельзя ожидать газовых залежей с большим потенциалом. М. Э.

54283. Метод обработки химических анализов воды на примере исследования подземных вод Прикаспийской синеклизы. Коф М. И., Тр. лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1955, **12**, 159—167

Автор рекомендует в работах по региональной гидрогеологии в тексте приводить результаты всех имеющихся хим. анализов воды по отдельным водоносным горизонтам и отдельным участкам изучаемой территории. При этом хим. анализы выражаются в виде ф-лы Курлова и располагаются по степени минерализации от больших к меньшим. Среди имеющихся >500 анализов были выделены гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные воды; каждая из этих групп разделяется на 5 типов по своему анионному составу. Статистич. обработка данных анализов показала следующие преобладающие пределы минерализации в *г/л* для различных типов вод для территории Прикаспийской синеклизы: 1) гидрокарбонатных 0,2—0,5; 2) гидрокарбонатно-сульфатных 0,3—0,67; 3) гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридных до 1,00; 4) гидрокарбонатно-хлоридных 1,00; 5) гидрокарбонатно-хлоридных <1,00; 6) сульфатных 17,5; 7) сульфатно-гидрокарбонатных 0,2—1,61; 8) сульфатно гидрокарбонатно-хлоридных 0,13—1,50; 9) сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатных 0,6—2,3; 10) сульфатно-хлоридных от 1,5—2,0 до 11,2; 11) хлоридных 5—403; 12) хлоридно-сульфатных 4,7—175; 13) хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатных 1,0—5,9; 14) хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатных 1,0—3,1; 15) хлоридно-гидрокарбонатных 1,0—8,2. М. К.

54284. Геохимическое изучение минеральных источников района Тохоку. XIV. О группе источников Оникоба. Арии, Нагасава (Geochemical studies on mineral springs in the Tôhoku districts. XIV. On the Onikôbe spring sroup. Arii Kimio, Nagasawa Sin), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci Repts Tohoku Univ., 1953, ser. **1**, **37**, № 1, 111—116 (англ.)

Описывается 15 горячих источников и гейзеров около деревни Оникоба, на месте которых в прошлом было несколько небольших вулканов; в настоящее время здесь имеются залежи серы, горячие болота и горячие источники. Т-ра источников варьирует от 40,9 до 95,7°. Хим. состав следующий (в *м/гл*): сухой остаток 465—1986; Cl^- 88,0—673,6; SO_4^{2-} 20,6—252,9; HCO_3^- 47,2—567, 3; S_2O^{2-} 1,1—3,4; H_2S 0,1—0,5; CO_2 0,0—140,1; B_2O_3 12,8—76,6; pH 6,5—7,9. Графич. обработка анализов показывает, что имеется прямая зависимость между величиной сухого остатка и т-рой, pH, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- и B_2O_3. Между сухим остатком и CO_2 наблюдается скорее обратная зависимость, но это остается не вполне ясным, поскольку большое влияние оказывает т-ра. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 22287. В. К.

54285. Новый способ титрования растворов, примененный в химическом методе определения расходов. Додеро (Medalites pour le titrage des solutions employées dans la méthode chimique pour la mesure des débits. Dodere M.), Houille blanche, 1953, **8**, № 6, 883—888 (франц.)

Предлагают для определения расхода водного потока вводить $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. Для повышения чувствительности при колориметрировании разбавленных р-ров $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ рекомендуют добавлять (развивается винно-красный цвет) 0,25% р-р в CH_3COOH дифенилкарбазида, смешанный пополам с H_2SO_4 (уд. в. 1.13), этот реактив нужно готовить свежим. Визуально можно определить 0,03 *мг/л* Cr и фотометрически 0,02 *мг/л* Cr. М. Я.

54286. Химическая характеристика водохранилищ Чехословакии. Цырус (Chemické poméry na našich údolních nádržích. Cyrus Bohumil), Za socialist. zeméd., 1955, **5**, № 8, 453—462 (чеш.)

54287. К проблеме терм Тянь-Шаня. Посохов Е. В., Гидрохим. материалы, 1955, **25**, 189—195

По степени минерализации термы Тянь-Шаня разделяются на две группы: слабоминерализованные <0,3 *г/л* и повышенной минерализации >1 *г/л*. К слабоминеральным относятся сульфатно-гидрокарбонатно-натриевые и сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые воды, к повышенной минерализации — сульфатно-натриево-кальциевые, сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевые, сульфатно-хлоридно-натриевые, сульфатно-гидрокарбонатно-натриевые и хлоридно-натриево-кальциевые воды. В обеих группах терм наблюдается высокое содержание SiO_2 (до 30% по весу), N и He. Формирование терм происходит на глубине 1000—1500 *м*, что обеспечивает т-ру 30—50°. Различие в минерализации, хим. составе и т-ре термальных вод Тянь-Шаня объясняется рядом факторов: условиями питания, минералогич. составом пород и особенно возрастом и глубиной тектонич. трещин, по которым эти воды циркулируют и разгружаются в виде источников. К. Б.

54288. Есауловский и Гонжинский минеральные источники. Георгиевский А. П., Вопр. геогр. Дальн. Вост., 1955, № 2, 140—142

Вода расположенного в долине р. Ундурчукан Есауловского минер. источника (МИ) HCO_3— Na с т-рой +4°, прозрачная, с запахом H_2S, по составу близкая к воде акратотермных источников курорта Кульдур. Содержание в *г/л*: K 0,0039; Na 0,1392; Ca 0,0074; Mg 0,0028; Fe^{2+} 0,0001; Cl 0,0106; SO_4 0,0123; HCO_3 0,3783; сухой остаток 0,3810; CO_2 свободная 0,0132; H_2S 0,0005; H_2SiO_3 0,0098; окисляемость 0,0026. Источник не каптирован. Гонжинский МИ (Амурская ж. д.) с примитивным каптажем (не исключающим проникновение почвенных и грунтовых вод) по содержанию в воде свободной CO_2 превосходит железноводские источники и кисловодский нарзан. Вода его углекислая, HCO_3— Ca — Mg. Содержание в *г/л*: K 0,01639; Na 0,01750, Ca 0,45846; Mg 0,11921; Fe^{2+} 0,00810; Fe^{3+} 0,00630; Cl 0,04255; SO_4 0,00831; HCO_3 2,02586; CO_2 (свободная 2,17800; H_2SiO_3 0,06900; окисляемость 0,01535; сухой остаток 1,67430. Вода МИ Гонжа обладает высокими целебными свойствами. М. Г.

54289 К. Курс минералогии. Для изучающих химию и химическую технологию. Изд. 9, дополненное. Бьянки (Corso di mineralogia. Per allievi dei corsi di laurea in chimica e chimica industriale. Bianchi Angelo. 9 edizione rinnovata ed ampliata. Padova, Ed. Cedam, Casa ed dott. A. Milani, 1954, xii, 570 p., fig., 2700 L.) (итал.)

54290 К. Исследование нефти и газа в пластовых условиях. Тривус Н. А., Виноградов К. В. Баку, Азнефтеиздат, 1955, 288 стр., илл., 8 р. 55 к.

54291 К. Происхождение нефти. Бакиров А. А., Вассоевич Н. Б., Вебер В. В., Двали М. Ф., Добрянский А. Ф., Маймин З. Л., Мирчинк М. Ф., Андреев П. Ф., Айзенштадт Г. Е., Богомолов А. И., Горская А. И., Жабрев Д. В., Казмина Т. А., Мессинева М. А., Петрова Ю. Н., Радченко О. А., Татарский В. Т., Тихий В. Н., Успенский В. А. М., Гостоптехиздат, 1955, 484 стр., илл., 18 р. 75 к.

54292 К. Определитель минералов в технических материалах. Немец (Klíčkurčování minerálů v technických hmotách. Němec František. Praha, SNTL, 1955, 208, [2] str., ill., 17.10 Kčs.) (чеш.)

54293 К. Геохимия. Садецкий-Кардошш (Geokémia. Szadeczky-Kardoss Elemér. Budapest, Akad. Kiado, 1955, 680 l., ill., 100 ft.) (венг.)

См. также: Структура и состав минералов 53728, 53729, 53732—53734, 53737—53743. Методы анализа минералов, руд, почв, пород, природных вод и воздуха 53877, 54127, 54736, 54741, 54743, 54748, 54754, 54766, 54768, 54776, 54788, 54789, 54790, 54794, 54797, 54798, 54806, 54819—54821, 55184—55187, 55424, 55431—55433. Распр. ед. элементов в природн. объектах 54735. Др. вопр. 53752, 53762, 53828, 53862, 53899, 54150, 54824, 55489, 55188—55190, 55490, 55499, 55511, 55517, 55518, 55255, 55265, 55289, 55416, 55454, 56820, 57058

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

54294. О некоторых проблемах таутомерии. Кабачник М. И., Усп. химии, 1956, 25, № 2, 137—161

Обзор работ автора и его сотрудников по применению теории кислотно-основного равновесия к ионизационной таутомерии, разработке и применению потенциометрич. метода определения положения равновесия кетоэнолов, лактим-лактамов, производных тиофосфорных и тиофосфиновых к-т, к исследованию таутомерных превращений последних. Библ. 47 назв. Г. Б.

54295. Кето-енольная таутомерия некоторых фосфорорганических соединений. Арбузов Б. А., Виноградова В. С., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955. **115**, № 10, 36—37

Проведено титрование бромом ряда эфиров фосфонуксусной к-ты и фосфонацетона и изучены УФ-спектры этих эфиров в р-ре абс. CH_3OH и CH_3ONa. Данные титрования Br указывают на наличие аналогии в енолизации эфиров β-кетокарбоновых и β-кетофосфиновых к-т, но фосфорные аналоги енолизированы значительно меньше. Спектры поглощения фосфорных соединений, как правило, находятся в согласии с результатами титрования и сходны со спектрами соответствующих β-кетокислот. Спектры поглощения эфиров β-кетофосфиновых к-т в спирте, содержащем CH_3ONa, указывают на их енолизацию. Г. Б.

54296. Кето-енольное равновесие «*транс*-фиксированных» β-дикарбонильных соединений. Эстерт, Рейсс (Über Keto-Enol-Gleichgevichte «*trans*-fixierter» β-Dicarbonylverbindungen. Eistert Bernd, Reiss Werner), Chem. Ber., 1954, **87**, № 1, 92—108 (нем.)

Титрованием бромом и УФ-спектроскопически показано, что циклич. β-дикарбонилсоединения, у которых обе карбонильные группы «*транс*-фиксированы» в 5- или 6-членном кольце так, что они не могут образовать внутримолекулярных водородных связей, в р-рителях, содержащих группы OH, полностью енолизированы. В р-рителях, не содержащих групп OH, они, в той или иной мере, переходят в дикето-форму. «*Транс*-фиксированные» β-дикарбонилсоединения, в зависимости от влияния р-рителя на кето-енольное равновесие, ведут себя противоположно их «*цис*-фиксированным» аналогам, или аналогам с открытой цепью, у которых равновесие в р-рителях, не содержащих групп OH, сдвинуто в сторону образования енольной формы (с внутримолекулярной водородной связью). ИК-спектр димедона показывает, что содержание енольной формы *транс*-фиксированного β-дикарбонилсоединения зависит от конц-ии: разб. р-ры содержат больше дикето-формы, чем концентрированные. А. З.

54297. Енол-енолятное равновесие и енол-метиловые эфиры некоторых «*транс*-фиксированных» β-дикетонов. Эйстерт, Рейсс (Die Enol-Enolät-Gleichgewichte und die Enol-Methyläther einiger «*trans*-fixierter» β-Diketone. Eistert Bernrd. Reiss Werner), Chem. Ber., 1954, **87**, № 1, 108—123 (нем.)

Измерены УФ-спектры недиссоциированных енольных форм, анионов енолятов и енол-метиловых эфиров некоторых циклобутан-, циклопентан- и циклогексан-1,3-дионов. Енольные формы этих «*транс*-фиксированных» β-дикетонов, ввиду того что они не могут иметь внутримолекулярных водородных связей, обладают сравнительно высокой кислотностью (pK_s от 2,8 до 5,6). Константы диссоциации енолов вычислены из спектроскопич. данных, полученных при различных значениях pH. У многих *транс*-фиксированных енолов енол-енолятное равновесие зависит от конц-ии. А. З.

54298. Таутомерия α-оксикарбонильных соединений с ендиолами. Эйстерт (Sur la tautomérie des combinaisons α-hydroxycarbonylées avec les ènediols. Eistert Bernd), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 2, 288—293 (франц.)

Изомеризация несимметричных α-оксикарбонильных соединений не протекает через стадию образования свободных ендиолов. Однако ендиолы могут существовать в свободном состоянии, как метастабильные формы, когда превращение их в α-оксикарбонильную форму, которая энергетически выгоднее, либо затруднено, либо наличие заместителей компенсирует энергетич. преимущество. При гидролизе $CH_3CHBrCHO$ не получается ожидаемый $CH_3CH(OH)CHO$ (**I**), а изомерный ему CH_3COCH_2OH (**II**). **I** получается кислотным гидролизом ацеталя и в слабощел. среде необратимо превращается в **II**. Гидролиз $C_6H_5CHBrCOCF_3$ приводит к одновременному получению $C_6H_5COCH(OH)CF_3$ (**III**) и $C_6H_5C(OH){=}C(OH)CF_3$ (**IV**), что связано с индуктивным влиянием CF_3, уменьшающим различие в энергиях связи **III** и **IV**. **IV** при кипячении в кислой среде необратимо переходит в **III**. Бензоин (**V**) с крепкими щелочами образует ендиолят (**VI**), который при подкислении количественно переходит в **V** без образования свободного стилбендиола (**VII**). Действием на **VI** $(CH_3CO)_2O$, а равно как и при одновременном восстановлении бензила в присутствии $(CH_3CO)_2O$, получают диацетат **VII**. Каталитич. восстановлением 2,2′,4,4′,6,6′-гексаэтилбензила (**VIII**) получают свободный ендиол (**IX**), который вследствие стерич. влия-

X

ния заместителей, устойчив в отсутствие воздуха. На воздухе он превращается в **VIII**, а при кипячении с HCl в CH_3OH в оксикетон, образующий цикл через водородную связь. На основании легкости окисления воздухом пиридоина α-$NC_5H_4CH(OH)COC_5H_4N$-α в пиридил (α-$NC_5H_4CO)_2$ первому приписывается ендиольная структура (**X**). Такая структура невозможна для β- и γ-пиридоинов. Восстановительные свойства **X** обнаруживаются только при раскрытии цикла добавлением малых кол-в воды, спирта, к-ты, щелочи или CH_3J. ИК-спектр **X** показывает отсутствие CO. Ф-ла **X** доказывается также действием *n*-ClC_6H_4NCO. При этом получается бис-уретан ((α-NC_5H_4—C($OCONHC_6H_4Cl$-*n*))$_2$ с т. пл. 135°—138°, который при нагревании в спирте превращается в моноуретан с т. пл. 188°. Бензоин в аналогичных условиях образует моноуретан. При действии на р-р 5 *г* **X** в разб. H_2SO_4 5,4 *г* (*n*$ClC_6H_4N_2)_2\cdot SO_4$ в 20 *мл* воды после 21 часа выделяют α-пиколиновую к-ту (**XI**) и *n*-хлорфенилгидразид **XI** (**XII**) с т. пл. 146°. Если взять двойное кол-во диазония, то после нейтр-ции выделяют *бис*-диазоэфир [(α-N-$C_5H_4C(ON_2C_6H_4Cl$-*n*)=]$_2$, который разлагается на **XI** и **XII**. **V** и бензил не способны к р-ции диазорасщепления. OH-группы в 3-кето-1,2-ендиолах обладают различными свойствами: конечная OH легко реагирует с CH_2N_2 и образует метиловый эфир, который в отличие от средней OCH_3-группы легко омыляется. Типичными представителями таких ендиолов служат 6-метилтиохромондиол и аскорбиновая к-та. Кетоендиолы труднее окисляются. Скорость дегидрирования зависит от их строения и от строения продуктов дегидрирования. Дигидропирогаллол при дегидрировании дает гидрат трикетона $CO(CH_2)_3COC(OH)_2$, который теряет воду при нагревании и превращается в пирогаллол. Окситетроновая к-та при дегидрировании разлагается и образует пировиноградную к-ту и CO_2. N-метил-3,4-диоксикарбостирил при дегидрировании дает N-метилизатин. При дегидрировании аскорбиновой к-ты получают дегидроаскорбиновую к-ту в виде устойчивого гидрата. В. Э.

54299. **Строение ароматических нитраминов. I. Исследование перехода арилнитраминов в их натриевые соли. Салямон Г. С., Грачев И. В., Порай-Кошиц Б. А., II. Инфракрасные спектры поглощения и строение арилнитраминов (арилнитраминовых кислот). Салямон Г. С., Ярославский Н. Г. III. Спектры комбинационного рассеяния и строение натриевых солей арилнитраминов Салямон Г. С., Бобович Я. С. IV. Таутомерная перегруппировка арилнитраминовых кислот в арил-β-N-оксодиазогидраты. Салямон Г. С., Грачев И. В., Порай-Кошиц Б. А.,** Сб. статей по общ. химии. Том 2. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1953, 1315—1324, 1325—1331, 1332—1336, 1337—1346

I. В связи с изучением таутомерии в ряду ароматич. нитраминов синтезированы следующие арилнитрамины: *n*-метоксифенил- (**I**), *n*-метилфенил-(**II**), фенил- (**III**), *n*-хлорфенил- (**IV**), *м*-нитрофенил- (**V**), *n*-нитрофенил- (**VI**), *о*-нитрофенил- (**VII**), 2,4-дихлорфенил- (**VIII**), 2,3,5,6-тетрахлорфенил- (**IX**), и произведено их исследование потенциометрич. титрованием (в присутствии стеклянного электрода). Найдено, что переход от нитраминов к их солям и обратно не сопровождается таутомерным превращением нитраминной группы из псевдоформы (*А*) в ациформу (*Б*) или обратно: $R-NHNO_2(A)\rightleftarrows RN=N(OH)O\ (Б)$. Исследуемые в-ва и их соли не представляют смеси двух таутомеров, а являются истинными N-нитросоединениями (*А*). Наблюдаемое для **VI** и **VII** углубление окраски, повидимому, обусловлено образованием хиноидной структуры за счет нитрогруппы ядра. Константы кислотной диссоциации K_a (15°) нитраминов (**I** 1,00·10^{-5}; **II** 1,32·10^{-5}; **III** 1,82·10^{-5}; **IV** 3,2·10^{-5}; **V** 1,00·10^{-4}; **VI** 1,12·10^{-4}; **VII** 1,32·10^{-3}; **VIII** 4,7·10^{-4}) характеризуют эти соединения как сильные к-ты, не уступающие по силе карбоновым. Поэтому предлагается именовать их арилнитраминовыми к-тами. Найдены зависимости между K_a арилнитраминовых к-т и константами основной диссоциации исходных ариламинов ($pK_a^{15°} = 8{,}3 - 0{,}378\ pK^{25}$ ариламина), а также K_a и константами кислотной диссоциации соответствующих арилкарбоновых к-т ($pK_a^{15°} = 0{,}7 + 0{,}956\ pK^{25°}$ арилкарбоновой к-ты). Указано, что при использовании этих ур-ний и найденных ранее зависимостей (Грачев И. В., Кирзнер Н. А., Ж. общ. химии, 1948, **18**, 1525) можно связать ур-ниями типа $pK_1 = a + b\ pK_2$ два любые из следующих классов соединений бензольного ряда: амины, диазогидраты, основания окиси диазония (основные константы), нитрозамины, нитраминовые к-ты, карбоновые к-ты, диазогидраты (кислотные константы). С помощью установленных соотношений рассчитаны не определенные до этого K_a ряда соединений: *м*-хлорфенилнитрамин ~ 4,3; *n*-фторфенилнитрамин ~ 4,14; *n*-аминофенилнитрамин ~ 5,3—5,4; 2,4-дихлорбензойная к-та ~ 2,8; 2,4-дихлоранилин ~ 1,3—1,4. Справедливость ур-ний и для *о*-нитропроизводных, по мнению авторов, свидетельствует об одинаковой силе водородных связей в *о*-нитробензойной к-те, **VII** и *о*-нитроанилине. **I**, **II**, **III** и **IV** получены нитрованием анилидов калия этилнитратом; **I**, **V**, **VI**, **VII** — окислением арилнитрозаминов железосинеродистым калием; **VIII**, **IX** и **VI** — нитрованием ариламинов. **I** получен впервые, белый порошок, т. пл. 79° (разл.).

II. Исследование спектров поглощения указанных нитраминов в ближней ИК-области (1,2—1,8 μ) показало отсутствие поглощения в области 1,4 μ, характерного для гидроксильных групп, и наличие интенсивной полосы у 1,5 μ, принадлежащей колебаниям N — H. Это однозначно указывает на то, что арилнитрамины имеют строение *А* и не содержат в р-рах таутомерных соединений *Б*. Некоторое смещение полосы N — H в сторону больших длин волн, наблюдаемое в спектрах **VIII**, **IX** и особенно **VII**, связывается с образованием внутримолекулярных водородных связей N—H. . .Cl и N—H...O; с другой стороны, появление второй длинноволновой полосы N — H в **V** и **VI** обусловлено межмолекулярными водородными связями между группами NO_2 и NH. N-нитрогруппа обладает меньшей способностью к образованию водородных связей, чем нитрогруппы кольца, однако при отсутствии последних межмолекулярное взаимодействие N — H. . . O имеет место и за счет N-нитрогрупп (уменьшение интенсивности полосы свободной группы N — H при увеличении конц-ии р-ров **III** и смещение и расширение полосы N — H в расплаве). Внутримолекулярное взаимовлияние между группами N — H и электроотрицательными заместителями в ядре выражается в возрастании длины волны полосы при 1,5 μ и усиливается приблизительно в той же последовательности, в какой увеличивается K_a этих соединений.

III. Прямое эксперим. подтверждение строения солей арилнитраминов в форме *А* получено при изучении их спектров комб. расс. в водн. р-рах. Спектры натриевых солей обнаруживают большое сходство со спектром N-метилфенилнитрамина и содержат интенсивную, сильно поляризованную, широкую полосу при 1390—1405 *см*$^{-1}$, отвечающую симметричному валентному колебанию N-нитрогруппы. Во всех случаях, за исключением **III**, полоса расщепляется на две линии. Наличие в ядре электроположительных заместителей (*n*-CH_3, *n*-OCH_3) повышает частоту этой полосы, а введение электро-

отрицательных (n-Cl, 2,4-дихлор) — не изменяет ее или уменьшает. N-нитроформа характерна для анионов арилнитраминов, что говорит о локализации отрицательного заряда в этих ионах у α-азота.

IV. Изучалось воздействие водн. р-ров щелочей и к-т на **I**, **III** и **IV**. Воздействие щелочей и к-т не вызывает изменения строения **III** и **VI**. **I** устойчив к действию щелочей, но при воздействии к-т дает два продукта: 1-амино-2-нитро-4-метоксибензол (**X**), выпадающий в осадок и остающийся в р-ре, n-метокси-β-N-оксодиазобензол (**XI**), являющийся, по мнению авторов, искомой таутомерной формой. Последнее основывается на том, что при потенциометрич. титровании **I** после обработки соляной к-той появляется новый скачок потенциала в области pH 10,7, равновесие **I** ⇄ **XI** сдвигается вправо под действием к-т и влево под действием щелочей, **XI** восстанавливается до n-метоксидиазобензола этиловым спиртом, образует комплексную фосфорновольфрамовую соль $(CH_3OC_6H_4NNO)_3 \cdot H_4[P(W_2O_7)_6]$, является основанием ($K_0 = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$) и образует в солянокислой среде хлоргидрат **XI**, **X** и **XI** — неустойчивы.

Ю. Ш.

54300. 5-Аза-2,8,10-тритиаадамантан или тритиотриморфолин. Крейг, Шипман, Хоторн, Фаулер (5-Aza-2,8,10-trithiaadamantan or trithiotrimorpholine. Graig David, Shipman J. J., Hawthorne A., Fowler Ray), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1283—1284 (англ.)

При синтезе 4-тиазолиннона-2 (**I**) (Mathes R. A., Beber A. J., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1452) из $ClCH_2CHO$ (**II**) и избытка $H_2NCS_2NH_4$ (**III**) выделено в-во, которому приписано строение 5-аза-2,8,10-тритиаадамантана (**IV**). Авторы полагают, что **IV** образуется по схеме: **III** → $NH_4CNS + H_2S$; **III** → $NH_3 + CS_2$; NH_3 + 3 **II** → $N(CH_2CHO)_3$ (**V**) + 3HCl; $3H_2S$ + **V** → **IV** + $3H_2O$. ИК-спектр **IV** показал отсутствие в его структуре групп SH—, NH—, C=C—, C=S— и C=N—. В спектре обнаружены сильные полосы при 3,44 μ и 6,99 μ, отнесенные к валентным и деформационным колебаниям C—H. Молекулярная модель **IV** по Стюарту может быть легко построена, хотя и с некоторым натяжением, являющимся следствием бóльших размеров атомов S, по сравнению с атомами N с C. 60 *г* неочищ. **I** экстрагируют сначала 200 *мл*, потом 100 *мл* и, наконец, 50 *мл* кипящего спирта. Объединенные экстракты охлаждают и получают 7,2 *г* **IV**. Фильтрат используют для новой экстракции нерастворимой части и получают еще 2,4 *г* **IV**, выход 16%, т. пл. 147—148° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 223—225°; иодметилат, т. пл. 210—215°.

В. А.

54301. Макроциклы. VII. Изменения спектров, связанные со сближением двух бензольных колец и расположением их в параллельных плоскостях. Крам, Аллингер, Стейнберг (Macro rings. VII. The spectral consequences of bringing two benzene rings face to face. Cram Donald J., Allinger Norman L., Steinberg H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6132—6141 (англ.)

Исследованы УФ-спектры парациклофанов (**I**) с $m = n = 2, 3, 4, 5$, с $m = n - 1 = 2, 3, 4, 5$, с $m = n + 2 = 4, 6$ и с $m = 6$, $n = 3$; гексагидропарациклофанов (**II**) с $m = n = 4$ и $m = 3$, $n = 4$; полиметиленбензолов (**III**) с $m = 9$, $m = 10$ и $m = 12$, и *цис-* и *транс*-1,2-дифенилциклопентанов (**IV**). В спектрах **I** отмечено сходство при больших m и n и резкое изменение при переходе от $m = n = 4$ к $m = 3$, $n = 4$ (смещение в длинноволновую сторону и понижение интенсивности). Авторы предполагают, что в циклах с m или $n < 4$ нарушается плоское строение бензольных колец (БК). Из рассмотрения геометрии молекул следует, что БК могут находиться в молекуле без появления значительного отталкивания, если расстояние между ними не меньше 3,09 А. Вычислены расстояния между БК в **I** и найдено, что при $m \leqslant 4$, $n \leqslant 3$ это расстояние $< 3{,}09$ А, так что БК в **I** с малыми m и n не плоские, а при больших m и n БК плоские. Аналогичные закономерности наблюдаются при понижении m в спектрах **III** и **II**; и в этих классах соединений БК должны быть не плоскими при $m \leqslant 10$ в **III** и при $m = 3$ и $n = 4$ в **II**. Таким образом наблюдаемые в спектрах аномалии, по крайней мере частично, могут быть связаны с нарушением плоской формы БК. С другой стороны, смещение полос при сближении БК может быть обусловлено трансаннулярным резонансом между БК в параллельных плоскостях, вызывающим стабилизацию возбужденного состояния системы из двух БК. Спектры **IV** изучались с целью выяснения влияния параллельного расположения БК в условиях, когда БК не деформируются. При переходе от *транс*-**IV** к *цис*-**IV**, где БК параллельны, наблюдается батохромное смещение, но меньшее, чем у **I**, **II** и **III**, что подтверждает предположение о значении обоих указанных выше факторов. В ИК-спектрах **I** с $n = m = 2$ найдены полосы 6,30; 10,75 и 11,20 μ, которых нет в спектрах соединений с открытой цепью. Такие же полосы появляются при $m = 2$, $n = 3$ или 4, но с меньшей интенсивностью. Полоса 6,3 μ может быть отнесена к валентному колебанию $>C=C<$. Осуществлен синтез n,n'-триметилен-1,3-дифенилпропана (**V**), исходя из 1,3-дифенилпропана (**VI**). Последний превращали (РЖХим, 1955, 26132) в n-карбокси-1,3-дифенилпропан (**VII**), который с $AlCl_3$ и $(CH_3CO)_2O$ дает n-ацетил-n'-карбокси-1,3-дифенилпропан (**VIII**). При действии S (в морфолине) с последующей этерификацией **VIII** превращается в n-карбометокси-n'-карбометоксиметил-1,3-дифенилпропан (**IX**). Восстановлением **IX** (H_2, PtO_2) получали смесь 4 изомерных n-карбометокси-n'-карбометоксиметил-1,3-дициклогексилпропанов (**X**), которую без разделения циклизовали (Na в ксилоле) в соответствующий ацилоин (**XI**). **XI** без очистки восстанавливали (Zn, HCl) до n,n'-триметилен-1,3-дициклогексилпропана (**XII**) (выход 1%, т. пл. 115—116,2°). Дегидрированием **XII** (Pd / C) получен **V** (выход 27%, т. пл. 104,3—105,3°). Предприняты попытки получить **V** следующими методами. 1. Восстановлением **IX** ($LiAlH_4$) в n-оксиметил-n'-(β-оксиэтил)-1,3-дифенилпропан (**XIII**) (выход 80%, т. пл. 87,8—88,9°) и превращением **XIII** (HBr) в n-бромметил-n'-(β-бромэтил)-1,3-дифенилпропан (**XIV**) (выход 90%, т. пл. 63,5—64,5°), циклизовать который (по Вюрцу) не удалось. 2. Межмолекулярной конденсацией n,n'-*бис*-(γ-бромпропил)-бензола и n-дибромбензола по Вюрцу. 3. Пиролизом n,n'-дикарбоксиметил-1,3-дифенилпропана (**XV**), а также Th-соли **XV**. 4. Циклизацией (по Циглеру) n,n'-дицианометил-1,3-дифенилпропана (**XVI**). Методы 2, 3 и 4 не привели к получению **V**. Осуществлен синтез n-додекаметиленбензола (**XVII**). Этиловый эфир γ-фенилмасляной к-ты (**XVIII**) превращали (янтарный ангидрид и $AlCl_3$) в γ-(n-сукцинилфенил)-масляную к-ту (**XIX**) и далее (**XIX**) по Кижнер — Вольфу в n-*бис*-(γ-карбометоксипропил)-бензол (**XX**, к-та). Диэтиловый эфир **XX** восстанавливали ($LiAlH_4$) до соответствующего диола (**XXI**),

который при действии HBr дает *n-бис*-(δ-бромбутил)-бензол (**XXII**). **XXII** и $NaCH(COOC_2H_5)_2$ с последующим омылением, декарбоксилированием и этерификацией дают *n-бис*-(5-карбометоксипентил)-бензол (**XXIII**). Последний циклизовали (Na в ксилоле) в 6-окси-7-кето-1,12-*n*-фенилендодекан (**XXIV**) и **XXIV** восстанавливали (Zn, HCl) в **XVII**. Попытки непосредственно циклизовать **XX** в *n*-октаметиленбензол не удались. Диэтиловый эфир **XX** гидрировали (PtO_2) в 1,4-*бис*-(γ-карбометоксипропил)-циклогексан (**XXV**) (выход 92%, т. кип. 180—182°/4 *мм*), причем были выделены как *цис*-**XXV** ($n^{25}D$ 1,4624), так и *транс*-**XXV** (т. пл. 28,4—29,2°). *цис*-**XXV** и $SOCl_2$ дают соответствующий хлорангидрид, попытки циклизовать который оказались безуспешными. Также не удалось циклизовать (по Вюрцу) **XXII**. *n,n'*-Тетраметилен-1-фенил-4-циклогексилбутан (выход 71%, т. пл. 48—48,6°) и *n,n'*-триметилен-1-циклогексил-4-фенилбутан (выход 16%, т. пл. 31,4—32,1°) были получены гидрированием соответственно *n,n'*-тетраметилен-1,4-дифенилбутана (РЖХим, 1955, 11611) и *n,n'*-триметилен-1,4-дифенилбутана. *мезо*-1,2-диметокси-1,2-дифенилэтан (**XXVI**) был получен восстановлением бензоина $LiAlH_4$ с последующим метилированием CH_3J и Ag_2O. К р-ру 33,9 *г* безводн. $AlCl_3$ и 7,85 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляли 16,8 *г* **VII**. Через 2 часа при 50—60° получали **VIII**, выход 80%, т. пл. 143,5—145°. 50 *г* **VIII** кипятили (10 час.) с 17 *г* S и 200 *мл* морфолина. Остаток после отгонки р-рителя кипятили (24 часа) с 45 *г* KOH и 600 *мл* 80%-ного C_2H_5OH; спирт отгоняли, остаток подкисляли и неочищ. **IX** кипятили 1 час с 28 *мл* конц. H_2SO_4 в 500 *мл* CH_3OH: получали масло, которое кипятили 1 час с 2 *г* скелетного Ni-катализатора в 150 *мл* CH_3OH; выделен **IX**, выход 52%, т. кип. 241—243°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5509. Омыление **IX** дает свободную к-ту, выход 90%, т. пл. 215—217° (из CH_3COOH). **XVI** получали из 143 *г* 1,3-*бис*-(4-карбоксамидометилфенил)-пропана (т. пл. 291—293°) и 90 *г* PCl_5 нагреванием 1 час при 110—120° и 35 *мм* и хроматографированием на Al_2O_3 в р-ре C_6H_6; выход **XVI** 28%, т. пл. 72,5—74° (из сп.). 215,5 *г* **XVIII**, 123 *г* янтарного ангидрида и 494 *г* $AlCl_3$ растворяли в 1 *л* тетрахлорэтана (—10°). Через 36 час. (~20°) подкисляли 2 н. HCl. Неочищ. **XIX** кипятили (30 мин.) с 25 *г* KOH, получали **XIX**, выход 99%, т. пл. 164—164,5° (из водн. CH_3COOH). 293 *г* **XIX** восстанавливали по Кижнеру — Вольфу в **XX**, выход 94%, т. пл. 176—177° (из водн. CH_3COOH). Этерификацией 50,2 *г* **XX** (CH_3OH и H_2SO_4) получали диэтиловый эфир **XX**, выход 78%, т. кип. 187,5—189,5°, $n^{25}D$ 1,4955 Диэтиловый эфир **XX** (92,7 *г*) восстанавливали $LiAlH_4$; выход **XXI** 85%, т. пл. 62—63° (из бзл.). Аналогично получению **XIV** из 55,6 *г* **XXI** получали **XXII**, выход 90%, т. пл. 39,5—40,5° (из сп.). К р-ру $NaCH(COOC_2H_5)_2$ (из 10,9 *г* Na и 150 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$) в 500 *мл* C_2H_5OH прибавляли 78,6 *г* **XXII** и 25 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$. После щел. гидролиза выделяли тетракарбоновую к-ту (т. пл. 185—186,5°), которую нагревали до 185—200° 1 час. Получали *n-бис*-(5-карбоксипентил)-бензол (**XXVII**), выход 75,1 *г*, т. пл. 126,5—127,4° (из CH_3COOH). **XXVII** этерифицировали (CH_3OH, H_2SO_4) в **XXIII**, выход (на **XXII**) 64%, т. кип. 224,5—226,5°/4,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4918. **XXIII** (15 *г*) циклизовали (Na в ксилоле); выход **XXIV** 8,49 *г*, т. пл. 46—47° (из пентана, при —80°); ИК-спектр 2,84, 5,82 μ. Восстановлением (Zn, HCl) 10 *г* **XXIV** (см. получение **V**) с последующим гидрированием (0,2 *г* PtO_2 в смеси с 60 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ и 100 *мл* C_2H_5OH) получали **XVII**, выход 62%, т. кип. 163,5—164,5°/5,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5204, Омылением *транс*-**XXV** и *цис*-**XXV** получены соответствующие свободные к-ты с т. пл. 170,9—171,6° (из водн. CH_3COOH) и 116,4—117,4°. Часть VI см. РЖХим, 1956, 43109. В. А.

54302. Микроциклы. VIII. Замещение в ароматических кольцах [6,6]-парациклофана. К р а м, Э й б е л л (Macro rings. VIII. Aromatic substitution of the [6,6] paracyclophane. C r a m Donald J., A b e l l Jared), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1179—1186 (англ.)

При ацилировании [6,6]-парациклофана (**I**) были получены 8-ацетил-, 8,21-диацетил- и 8,20-диацетил-[6,6]-парациклофаны (**II**, **III**, **IV**), строение которых подтверждается УФ-спектрами. Установлено, что замещение в двух ароматич. кольцах **I** протекает независимо, причем не наблюдается ни прямого влияния колец друг на друга, ни *транс*-кольцевого эффекта. Образование только двух диацетилпроизводных **I** подтверждает взаимосвязанность вращения ароматич. ядер в **I**. При окислении **II**, **III** и **IV** NaOBr получаются соответственно 8-карбокси-(**V**), 8,21-дикарбокси-(**VI**) и 8,20-дикарбокси-[6,6]-парациклофаны (**VII**). **V**, **VI** и **VII** были превращены в соответствующие метиловые эфиры, омыление которых вновь дает исходные к-ты. **VI** и **VII** легко превращаются в смесь линейного (полимерного) и циклич. (мономерного) ангидридов. Циклич. ангидрид (ЦА) **VI** является внутренне компенсированным соединением. ЦА **VII** является рацематом. Частичное расщепление ЦА **VII** водой в присутствии бруцина дает оптически активный ангидрид, $[\alpha]^{25}_D$ — 4,2° ($CHCl_3$). Полный гидролиз ЦА **VII** дает оптически неактивные продукты. Частичное расщепление ЦА **VI** также дает оптически неактивный ангидрид. При нитровании **I** смесью HNO_3-CH_3COOH образуется смесь продуктов окисления и нитрования, из которой удалось выделить лишь 2-кето-[6,6]-парациклофан (**VIII**). Строение **VIII** доказано сравнением с 3-кето-[6,6]-парациклофаном (**IX**) и изучением УФ-спектра **VIII**. При восстановлении **I** (3 моля H_2) получается смесь 7,8,9,10,11,12-гексагидро-[6,6]-парациклофана (**X**) и полностью гидрированного **I** (**XI**). При дегидрировании **X** и **XI** получается **I**. Авторы предполагают, что **X** имеет *цис*-, а **XI** — *цис-цис*-конфигурацию. При нитровании **X** были получены 8-нитро-19,20,21,22,23,24-гексагидро-[6,6]-парациклофан (**XII**), 1-кето-7,8,9,10,11,12-гексагидро-[6,6]-парациклофан (**XIII**) и 1-кето-7,8,9,10,11,12-гексагидро-20-нитро-[6,6]-парациклофан (**XIV**) **XIV** без очистки восстанавливали в соответствующий амин (**XV**). Строение **XII** и **XIII** подтверждено УФ-спектрами. Дегидрирование **XII** дает 8-нитро-[6,6]-парациклофан (**XVI**). При восстановлении **XII** получается 8-амино-19,20,21,22,23,24-гексагидро-[6,6]-парациклофан (**XVII**). Попытки расщепить **XVII** в виде соли *d* камфорсульфоновой-10 к-ты оказались безуспешными. **XVII** с Br_2 и с последующим ацетилированием дает, вероятно, 7,8,9,10,11,12-гексагидро-20,23-дибром-21-ацетамино-[6,6]-парациклофан (**XVIII**), который при действии H_2 (над Pd/C) переходит в 7,8,9,10,11,12-гексагидро-21-ацетамино-[6,6]-парациклофан (**XIX**). С целью получения соединения, в котором способность циклогексанового кольца вращаться была бы блокирована, **XIX** нитровали, восстанавливали, ацетилировали и получали диацетаминное производное (**XX**), в котором положение одной из ацетаминогрупп не установлено. **XIX** при дегидрировании дает 8-ацетамино-[6,6]-парациклофан (**XXI**), который легко может быть получен действием HN_3 и H_2SO_4 на **II**. Обсуждаются вопросы номенклатуры соединений типа парациклофана. 0,075 моля $AlCl_3$ прибавляли к смеси 0,0375 моля CH_3COCl, 0,0152 моля **I** и 50 *мл* CS_2. Смесь кипятили 20 мин., выливали на смесь льда и HCl (к-ты) и извлекали эфиром. Выделенное масло хроматографировали на Al_2O_3 (в пентане); получены **II**, выход 0,03 *г*, т. пл. 40,4—42° (из пентана), т. кип. 250°/1 *мм*; **III**, выход 1,46 *г*, т. пл. 104,4—105,2° (из гексана); **IV**, выход 0,98 *г*, т. пл. 114,8—115,4° (из гексана). При проведении р-ции, исходя из равномолекулярных

кол-в I и CH_3COCl, выделено 46% I и получено 5% II и 44% смеси III и IV. 0,048 моля Br_2 прибавляли по каплям к р-ру 0,12 моля NaOH в 40 *мл* воды и приливали 0,004 моля IV в 100 *мл* диоксана. Смесь размешивали 3 часа, добавляли $NaHSO_3$ и промывали эфиром. Из водн р-ра подкислением и извлечением $CHCl_3$ получен продукт (1,6 *г*), который обрабатывали 4 *г* Zn-пыли в 60 *мл* CH_3COOH (10 час.). Выпавший после разбавления водой осадок гидрировали (30 мин.) 18 *мл* H_2 (0,5 *г* K_2CO_3 и 0,3 *г* 10%-ного Pd/C в 100 *мл* диоксана), получали VII, выход 71%, т. пл. 196—212,5° (из CH_3COOH). Диметиловый эфир VII (из 0,5 *г* VII и CH_2N_2), выход 60%, т. пл. 43,2—45,6° (из пентана). Аналогично получали VI, выход 60%, т. пл. 237—248° (разл., из CH_3COOH); диметиловый эфир VII, т. пл. 78.4—79,2° (из пентана). 0,0009 моля VII суспендировали в 5 *мл* тетрахлорэтана и при 40° прибавляли 0,00081 моля пиридина и 0,00099 моля $SOCl_2$. Смесь кипятили 2 мин., выливали на лед и извлекали $CHCl_3$. После отгонки $CHCl_3$ и возгонки остатка ($2 \cdot 10^{-5}$ *мм*, 250—300°) получали ЦА VII, выход 61%. Аналогично получен ЦА VI, выход 70%. Асимметрич. гидролиз обоих ЦА осуществляли нагреванием (75—80°, 30 мин.) смеси 0,0006 моля ЦА, 0,003 моля чистого бруцина, 0,0003 моля воды и 7 *мл* чистого сухого C_6H_6. При этом из ЦА VII получали 16% VII и 80% ангидрида с $[\alpha]_D^{25}$—4,2° (*c* 4,5; $CHCl_3$). Дальнейший гидролиз (20 *мл* C_2H_5OH, 0,5 *мл* HCl к-ты, кипячение 3 часа) давал оптически неактивный продукт. Из ЦА VI получали 24% VI и 67% ангидрида, $[\alpha]_D^{25}$ 0,00° (*c* 5,2; $CHCl_3$). Аналогично VI и VII получали V, выход 50%, т. пл. 104—126° (из CH_3COOH-гексана); метиловый эфир V, т. кип. 230°/1 *мм* (т-ра бани). К смеси 0,0155 моля I, 75 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляли (45 мин.) смесь 0,017 моля конц. HNO_3 и 25 *мл* CH_3COOH. Смесь размешивали 2 часа, выливали на лед, извлекали эфиром и хроматографировали; получали VIII, выход (после кристаллизации из гексана и CH_3OH) 55 *мг*, т. пл. 109,8—110,4°. Смесь 0,028 моля I, 1 *г* PtO и 200 *мл* CH_3COOH гидрировали 70 мин. (0,084 моля H_2). Массу извлекали пентаном и хроматографировали на Al_2O_3. Вымыванием пентаном получали XI, выход 0,95 *г*, т. пл. 101—101,6° (из сп.); X, выход 2,73, т. пл. 57,3—58,4° (из сп.). К р-ру 20 *мл* дымящей HNO_3 в 10 *мл* CH_3COOH при 0° прибавляли 0,012 моля X. Смесь оставляли при 0° 15 час., выливали на лед, извлекали эфиром и масло из эфира хроматографировали в пентане на Al_2O_3. Вымыванием р-ром эфира (10%) в пентане, р-ром эфира (50%) в пентане и эфиром получали XII, выход 0,9 *г*, n_D^{25} 1,5360; XIII, выход 0,14 *г*, т. пл. 84,8—85,6° (из CH_3OH), оксим XIII, т. пл. 182,8—184,8° (из гексана-бзл.); желтое масло XIV (0,5 *г*). XIV гидрировали в спирте над Pt 3 молями H_2 и получали XV, выход 0,365 *г*, т. пл. 142,4—143,4° (из гексана-бзл.). Смесь 0,00031 моля XII, 40 *мг* 10%-ного Pd/C и 2 *мл* этилового эфира коричной к-ты кипятили 2 часа. Массу обрабатывали водой и эфиром и после перегонки и хроматографирования на Al_2O_3 (в пентане) получали XVI, выход 9 *мг*, т. кип. 250—255°/1 *мм*. Восстановление XII (0,0027 моля) осуществляли действием 3 молей H_2 в 10 *мл* спирта с 50 *мг* PtO; получали 1 *г* неочищ. XVII. Ацетилирование XVII дает XIX, т. пл. 117—118° (из гексана). Нитробензамид XVII, т. пл. 163,5—164,5° (из гексана-бзл.). Нитрование XIX (0,0026 моля) осуществляли в условиях, описанных для X. Гидрирование (3 моля H_2, Pt в C_2H_5OH) продукта нитрования XIX и ацетилирование (100°, 1,5 часа) смесью 0,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *мл* пиридина дает после хроматографирования XX, выход 25 *мг*, т. пл. 263—268° (разл. из гексана-бзл.). Обработкой 0,9 *г* XVII 10%-ным р-ром Br_2 в CH_3COOH получали 1 *г* масла, которое ацетилировали в обычных условиях; получали 4% XVIII, т. пл. 166,2—168,5° (из гексана). Смесь 0,0026 моля XIX и 0,2 *г* 10%-го Pd/C нагревали при 250—295° 30 мин. Выделялось 3 моля H_2; получали XXI, выход 88%, т. пл. 118,2—119,3° (из гексана). К смеси 0,00027 моля II, 0,00081 моля H_2SO_4 и 0,08 *г* Cl_3CCOOH при 60° прибавляли 0,00047 моля NaN_3 (30 мин.). Смесь выдерживали 30 мин., выливали на лед и извлекали эфиром; получали XXI, выход 85%. Ацетилирование X (1,0 *г*) в условиях, описанных для получения II, дает 7,8,9,10,11,12-гексагидро-20-ацетил-[6,6]-парациклофан, выход 0,6 *г*. Описаны опыты получения соединений, служащих спектральными моделями для производных I: 2,5-диметилацетофенона, 1,4-диметил-2-нитробензола, 2,5-диметилацетанилида и 1,4-диметил-2,5-диацетаминобензола. Приведена таблица УФ-спектров производных I. В. А.

54303. Макроциклы. IX. *транс*-Кольцевое дезактивирующее влияние на замещение в ароматических ядрах [4,4]-парациклофана. Крам, Кирстед (Macro rings. IX. Transannular deactivating influence in the aromatic substitution of [4,4]-paracyclophane. Cram Donald J., Kierstead R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1186—1190 (англ.)

При ацетилировании (действием CH_3COCl и $AlCl_3$) [4,4]-парациклофана (I) с выходом ~85% получается 6-ацетил-[4,4]-парациклофан (II) (вступление ацетильной группы в орто-положение). Ранее (см. пред. реф.) было показано, что [6,6]-парациклофан (III) в тех же условиях превращается на 63% в диацетилпроизводное. Эти факты позволяют авторам сделать вывод о взаимном дезактивирующем влиянии ароматич. ядер в I, снижающем скорость вступления второй CH_3CO-группы, что не наблюдается для больших циклов, типа III. Гидрирование I приводит к получению *цис*-5,6,7,8,9,10-гексагидро-[4,4]-парациклофана (IV) с выходом 71%, что также не согласуется с результатами, полученными для III. При окислении II получается 6-карбокси-[4,4]-парациклофан (V). Амид V превращали по Гофману в 6-ацетиламино-[4,4]-парациклофан (VI). Последний также получается при действии на II NaN_3 и H_2SO_4. Нитрование IV дает смесь 16-нитро-*цис*-5,6,7,8,9,10-гексагидро-[4,4]-парациклофана (VII) и 1-кето-*цис*-5,6,7,8,9,10-гексагидро-[4,4]-парациклофана (VIII). Восстановлением VII получали 16-амино-*цис*-5,6,7,8,9,10-гексагидро-[4,4]-парациклофан (IX), который при ацетилировании переходит в N-ацетилпроизводное IX (X). При дегидрировании X получается VI. Этот ряд превращений доказывает отсутствие перегруппировки при получении II. При ацетилировании IV получается, повидимому, 16-ацетил-*цис*-5,6,7,8,9,10-гексагидро-[4,4]-парациклофан (XI), при окислении (NaOBr) которого образуется соответствующее карбоксипроизводное (XII). Дальнейшее окисление ($KMnO_4$) XII дает в качестве единственного продукта 1,2,4-бензолтрикарбоновую к-ту (XIII). Этот факт, а также данные сравнения УФ-спектров метиловых эфиров V, XII и 2,5-диметилбензойной к-ты (приведены кривые) указывают на то, что при ацетилировании IV происходит перегруппировка алифатич. боковой цепи лишь в незначительной степени. К смеси 0,0452 моля CH_3COCl и 0,0411 моля $AlCl_3$ в 40 *мл* CS_2 прибавляли 0,0205 моля I и выдерживали 70 мин. при 20°. Смесь выливали на лед и конц. HCl и извлекали эфиром. Масло из эфир. р-ра хроматографировали на Al_2O_3 в р-ре эфир (20%)-пентан. Выделено 2% I; получен II, выход 88%, т. кип. (в бане) 170°/0,1 *мм*, т. пл. 51—53° (из водн. CH_3OH), смесь диацетилпроизводных I, выход 7%. К р-ру NaOBr (из 0,0525 моля NaOH и 0,022 моля Br_2

в 30 *мл* H_2O) при 0° прибавляли 0,00729 моля **II** в 50 *мл* диоксана. Смесь размешивали (1 час, 20°) и оставляли стоять 1 час. Добавляли $NaHSO_3$, подкисляли и извлекали эфиром. Остаток после отгонки р-рителя кипятили (3 часа) с лед. CH_3COOH + Zn-пыль, разбавляли водой и извлекали эфиром; получали **V**, выход 85%, т. пл. 206—208° (из CH_3COOH); метиловый эфир **V**, т. пл. 63—64,5° (из водн. CH_3OH); амид **V** [из 0,001 моля **V**, 1,5 *мл* $SOCl_2$ и NH_3, выход 57,5%, т. пл. 180—182° (из водн. сп.)] 0,0036 моля **I** гидрировали в смеси 10 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ над 0,1 *г* PtO_2 4 часа. Смесь извлекали пентаном, р-ритель отгоняли и хроматографировали в пентане на Al_2O_3 (125 *г*). Вымыванием пентаном получали **IV**, выход 71%, т. пл. 48—48,6° (из сп.). К смеси 0,00311 моля CH_3COCl и 0,0034 моля $AlCl_3$ прибавляли 0,00148 моля **IV** и размешивали 10 час. при 20°. Смесь выливали на лед и конц. HCl и извлекали эфиром. Хроматографировали в смеси эфир (30%)-пентан и получали **XI**, выход 53%, т. кип. (в бане) 190°/0,1 *мм*; оксим **XI**, т. пл. 80—100° (из водн. CH_3OH). Вымыванием хроматограммы CH_3OH выделили 45% диацетилпроизводных **IV**, т. кип. (в бане) 235°/0,1 *мм*. Окисление **XI** проводили по методике, описанной при получении **V**. Выделена **XII**, очистить которую не удалось. **XII** этерифицировали CH_2N_2 и получали метиловый эфир **XII**, выход 99%, т. кип. (в бане) 175°/0,1 *мм*. 1,5 моля **XI** в 3 *мл* 10%-ного водн. NaOH нагревали (21 час) с 6,3 *г* $KMnO_4$ в 110 *мл* воды. Смесь подкисляли, обрабатывали SO_2 и извлекали эфиром. Остаток после отгонки р-рителя этерифицировали CH_2N_2. Продукт этерификации (выход 120 *мг*, т. кип. 100°/0,1 *мм*) омыляли спирт. KOH и получали **XIII**, выход 45 *мг*, т. пл. 216—220° (разл.). К смеси CH_3COOH (1 *мл*) и дымящей HNO_3 (2,5 *г*) прибавляли 0,001 моля **IV** в течение 20 мин. Массу выдерживали 1 час при 0° и 2,5 часа при 20°, выливали на лед и извлекали эфиром. Продукт хроматографировали на Al_2O_3 в смеси эфир (15%)-пентан и получали **VII**, выход 55%, т. кип. (в бане) 200°/0,15 *мм*. Вымывание CH_3OH дало 65 *мг* продукта неустановленного строения. В другом опыте (т-ра до 50°) выделен, повидимому, **VIII**, выход 35%, т. пл. 73,5—74,5° (из CH_3OH). Р-р 0,000965 моля **VII** в 95%-ном спирте (20 *мл*) с 50 *мг* PtO_2 обрабатывали H_2 (73,7 *мм* 22°, 748 *мм*). Извлечением эфиром выделен **IX**, выход 99%, т. кип. (в бане) 200°/0,1 *мм*. Ацетилирование 175 *мг* **IX** (кипячение с 1 *мл* уксусного ангидрида, 25 мин.) дало **X**, выход 70%, т. пл. 186—187° (из сп.). 172 *мг* **X** дегидрировали с 35 *мг* 10%-ного Pd/C при 280—300° и получали **VI**, выход 43%, т. пл. 172—174° (из циклогексана). Гофмановская перегруппировка амида **V** также дала **VI**, выход 36%. **VI**, кроме того, получен действием на **II** (2,31 ммоля) 7 *г* Cl_3CCOOH 0,68 *г* конц. H_2SO_4 и 4,1 ммоля NaN_3 (60°), выход 69%. В. А.

54304. О красителях с антипириновыми ядрами. IV. Кислотно-основные свойства красителей. Г и н з б у р г О. Ф., И о ф ф е Д. В., М е л ь н и к о в а Н. С., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 2, 358—362

Спектрофотометрическим способом определены константы равновесного гидролиза ($K_г$) диантипирилметановых красителей (**I**) с различными арильными остатками до соответствующих карбинольных оснований. Ниже для **I** перечисляются Ar, $K_г$, pK_0: *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, $1{,}38 \cdot 10^{-11}$, 3,30; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, $1{,}24 \cdot 10^{-8}$, 6,27; α-$C_{10}H_7$, $2{,}14 \cdot 10^{-8}$, 6,50; *м*-$CH_3OC_6H_4$, $1{,}78 \cdot 10^{-7}$, 7,43; C_6H_5, $2{,}50 \cdot 10^{-7}$, 7,56; *м*-$O_2NC_6H_4$, $9{,}70 \cdot 10^{-6}$, 9,16; *n*-$O_2NC_6H_4$, $1{,}77 \cdot 10^{-5}$, 9,44. Влияние заместителей в бензольном кольце аналогично их влиянию на основность анионов бензольного ряда; однако при переходе от фенильного к α-нафтильному радикалу K_0 увеличивается. Конденсацией антипирина с *м*-метоксибензальдегидом в спирте + + HCl (к-та) получен диантипирил-*м*-метоксифенилметан (**II**), выход 86%, т. пл. 186° (из бзл.-бзн.); хлоргидрат, т. пл. 141—142° (из воды); пикрат, т. пл. 195° (из сп.). Аналогично получен диантипирил-3,4-диметоксифенилметан (**III**), выход 95%, т. пл. 200° (из бзл.-бзн.); хлоргидрат, т. пл. 176—177° (разл.; из воды); пикрат, т. пл. 160° (из сп.). К горячему р-ру 5 *г* диантипирил-*м*-нитрофенилметана в 50 *мл* конц. HCl прибавляют 0,3 *г* $NaNO_2$ и затем 1,4 *мл* конц. HNO_3, кипятят 5 мин. и выливают в воду. Из фильтрата действием NaOH осаждают **I** (Ar = *м*-$O_2NC_6H_4$), выход 1,85 *г*; пикрат, т. пл. 148—151° (из сп.). Аналогично окислением **II** получен пикрат **I** (R = *м*-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 111—113° (из 50%-ного сп.); окислением **III** получен пикрат **I** (R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$), т. пл. 118—120° (из 50%-ного сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1955, 21244. Н. С.

54305. Ароматические азосоединения. Часть V. Спектры поглощения N-замещенных 4-аминоазобензолов и солей их монокислот. Б а д ж е р, Б а т т е р и, Л ь ю н с (Aromatic aso-compounds. Part V. The absorption spectra of N-substituted 4-aminoazobenzenes and their mono-acid salts. B a d g e r G. M., B u t t e r y R. G., L e w i s G. E.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1888—1890 (англ.)

Исследованы спектры поглощения и определены константы диссоциации (pK_a) 4-аминоазобензола 2,30 и следующих его 4-замещенных: N-фенил-0,48, N-метилбензил-1,64, N-метил-2-оксиэтил-2,01, N-диметил-2,21, N-метил-2,23, N-этил-2,45, N-этилметил-2,48 и N-диэтил- 3,05. Как правило, у солей монокислот найдены две полосы поглощения, одна — в области 5000—5400 A (полоса *Q*), другая — при 3200 A (полоса *K'*). Результаты подтверждают предположение, что катионы солей находятся в р-ре в виде равновесной смеси двух таутомеров, у которых протон присоединен в одном случае к *азо*-связи, в другом — к аминогруппе. Часть IV см. РЖХим, 1954, 30216. А. З.

54306. Физические константы ряда алкилнафталинов и родственных нафтенов. Попытка установить связь между их структурой и физическими свойствами. Э л ь с н е р (Physical constants of a series of alkylnaphthalenes and related naphthenes. Attempts to correlate their structure with physical properties. E l s n e r B. B.), J. Inst. Petrol., 1954, 40, № 366, 161—169 (англ.)

Измерены кинематич. вязкость, т-ра плавления, т-ра кипения, плотность, показатель преломления (для линий *D*, *F* и *C*) и дисперсия тщательно очищенных 1,1'-нафтилоктана, 1,1'-нафтилдекана, 1,1'-нафтилдодекана, 1,1'-нафтилоктадекана, 1,1'-тетралилоктана, 1,1'-декалилоктана, 1,1'-декалилдодекана, 1,2'-нафтилоктана, 1,2'-нафтилдекана, 1,2'-нафтилдодекана, 1,2'-нафтилоктадекана, 1,2'-декалилоктана, 3,2'-нафтилоктана, 3,2'-декалилоктана, 4,2'-нафтилоктана, 4,2'-нафтилдекана, 4,2'-нафтилдодекана, 4,2'-декалилдодекана, 6,2'-нафтилдодекана, 2,3'-ди-*н*-гексилнафталина, 6,7-ди-*н*-гексил-1,2,3,4-тетрагидронафталина и 1,6-ди-2'-нафтилгексана. М. П.

54307. Взаимодействие полинитросоединений с ароматическими углеводородами и щелочами. Часть XIV. Стабильность некоторых твердых комплексов тринитробензола и тринитротолуола. Х а м м и к, Х а т ч и с о н (Interaction between polynitro-compounds and aromatic hydrocarbons and bases. Part XIV. Stabilities of some solid complexes of trinitrobenzene and trinitrotoluene. H a m m i c k D. Ll., H u t c h i s o n H. P.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 89—91 (англ.)

Исследовалась относительная стабильность твердых комплексов 1,3,5-тринитробензола (**I**) и 2,4,6-тринитро-

толуола (II) с различными ароматич. углеводородами (АУ). Стабильность комплекса АУ тем выше, чем меньше конц-ия (определялась колориметрич. методом) I или II; вычислена свободная энергия образования (*ккал/моль*) твердых комплексов следующих АУ при 25,0° (первая цифра для комплекса с I, вторая — с II): антрацен — 0,84; —0,14, дурол — 0,84; —; флуорен — 0,89;—0,83; гексаметилбензол—1,34; —0,28; пентаметилбензол — 1,59; —0,66; аценафген —; —1,30; нафталин — 2,08; —1,43; фенантрен — 2,41; —1,34; 2-метилнафталин —2,48; —1,69; флуорантен — 2,91; —1,57. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 49932. З. П.

54308. О реакционной способности и молекулярно-оптических свойствах алкенилсиланов. Петров А. Д., Егоров Ю. П., Миронов В. Ф., Никишин Г. И., Бугоркова А. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 50—55

Исследованы скорости роданирования ряда алкенилсиланов (см. РЖХим, 1955, 31505) и сопоставлены с данными по экзальтации молекулярных рефракций (*MR*) и интенсивности частот двойной связи в спектрах комб. расс. (КР) (1630—1649 $см^{-1}$) и ИК-спектрах (~6,2 μ). Все эти величины имеют наибольшее значение у производных β-алкенилсиланов, что объяснено наличием σ — π-сопряжения связей C — Si с двойной связью. В спектрах КР и ИК наблюдается явление альтернирования интенсивностей вплоть до ε-положения, причем наименьшей интенсивностью обладают α-производные. Скорость роданирования резко возрастает при переходе от α- к β-алкенилсиланам и дальше монотонно спадает, причем ε- и σ-производные не отличаются от α-производных. Соседство двойной связи с метильной группой резко повышает скорость роданирования и увеличивает интенсивности поглощения и экзальтацию *MR* вследствие появления дополнительного σ — π-сопряжения. Отмечен «барьерный» характер атома Si; препятствующий передаче через него электронных влияний, что проявляется в независимости свойств алкенильной группы от характера радикалов, связанных с ней через атом Si и аддитивности свойств соединений с несколькими алкенильными группами. Определены групповые рефракции ряда радикалов у атома Si. Ниже приведены ф-лы радикалов и найденные рефракции группы в целом и связи Si — C (в скобках): $Si—CH=CH_2$ 11,73 (2,5); $Si—CH_2CH=CH_2$ 16,54 (2.68); $Si CH_2=CHCH_3$ 16.71 (2,85); $Si—C(CH_3)=CH_2$ 16,36 (2,5); $Si CH_2 CH_2$-$CH=CH_2$ 20,99 (2,5); $Si—CH_2—C(CH_3)=CH_2$ 21,04 (2,55); $Si—CH=C(CH_3)_2$ 21,44 (2,95); $Si—CH_2 CH_2 C(CH_3)=CH_2$ 25,82 (2,7); $Si—C\equiv C—CH=CH_2$ 20 68; $Si—CH_3$ 7,57 (2,5); $Si—C_2H_5$ 12,08 (2,38); $Si—н\text{-}C_3H_7$ 16,83 (2,5); $Si—н\text{-}C_4H_9$ 21,38 (2,42); $Si—CH_2Cl$ 12,41 (2,5); $Si—CH_2OH$ 9,12 (2,5); $Si—CH_2SCN$ 19,93; Si — Br 10,30 (2 6); Si — OH 3,5 (2,52). Приведены положения $\lambda_{макс}$ и интенсивности полос спектров КР некоторых алкенилсиланов. Н. С.

54309. Источники и пути водорода при некоторых реакциях органических соединений. Миклухин Г. П., Рекашева А. Ф. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1955, 24—35

На основании литературных данных и опубликованных ранее работ авторов проведено сравнение между подвижностью водорода связей C—H при р-циях изотопного обмена, когда наиболее подвижным является водород наиболее поляризованных связей и окислительно-восстановительными р-циями, в которых в ряде случаев активным оказывается водород менее прочных, ковалентных связей. Авторы считают, что это указывает на гомолитич. характер расщепления связей в окислительно-восстановительных р-циях органич. соединений, в отличие от гетеролитич. расщепления связей C—H при р-циях изотопного обмена в р-рах. С этой точки зрения рассмотрен механизм р-ций Канницаро, Меервейна — Пондорфа, восстановительного метилирования, восстановления солей диазония и некоторые другие. А. Р.

54310. Подвижность серы в тиофосфорорганических соединениях. Триалкилтионфосфаты и диалкилдитиофосфаты. Миклухин Г. П., Сулима Л. В., Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 848—850

С целью получения данных о строении и р-циях полных и кислых эфиров моно- и дитиофосфорных к-т исследованы обменные р-ции ряда соединений типа $(RO)_3PS$, $(RO)PS(SR)$, а также $(C_2H_5O)_2PS(SH)$ и $(C_2H_5O)_2PS(SK)$ с радиоактивной серой. Опыты проводились в жестких условиях, на грани разложения изученных соединений. Предполагая, что механизм р-ции аналогичен обмену углеродистых соединений, авторы объясняют найденное во всех случаях отсутствие обмена энергетич. невыгодностью образования промежуточного соединения пятиковалентного фосфора. Г. Б.

54311. Обмен ацетатными группами между винилацетатом и ацетатом цинка. Ямада, Игути, Такэути (酢酸ビニルと酢酸との酢酸基交換反應・山田昇，井口忠昭，竹内豊三郎），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 977—979 (япон.)

Обменная р-ция $2CH_2=CHOCOCH_3 + Zn(CD_3COO)_2 \rightarrow 2CH=CHOCOCD_3 + Zn(CH_3COO)_2$ не происходит при 150°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 9369. T. Katsurai.

54312. К вопросу о механизме реакций электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома. Несмеянов А. Н., Реутов О. А. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 739—748; Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 45, 133—143

Исследованы две р-ции электрофильного замещения: *а*) симметризация ртутноорганич. солей под действием NH_3: $RHgBr + RHgBr \xrightarrow{NH_3} RHgR$; и *б*) взаимодействие симметричных ртутноорганич. соединений с $HgBr_2$: $RHgR + BrHgBr \rightarrow 2RHgBr$. Найдено, что р-ция *а* (одного из диастереомеров *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной к-ты (I) происходит с сохранением конфигурации при асимметрич. атомах C у обеих молекул I: $2C_6H_5—\overset{*}{C}H(HgBr)COOC_{10}H_{19} + 2NH_3 \rightarrow \overset{*}{C}_6H_5CH(COOC_{10}H_{19})HgCH(C_6H_5)COOC_{10}H_{19} + NH_2HgBr + NH_4Br$. Авторы полагают, что аналогично протекают р-ции симметризации ртутноорганич. соединений жирного ряда под действием алкоголятов KCN, KCNS и других нуклеофильных агентов. При р-ции *б*) с $HgBr_2$ конфигурация при одном атоме C сохраняется, а при другом обращается, и р-ция ведет к образованию эквимолекулярной смеси диастереомеров I. Доказано, что вторичная рацемизация несимметричных диастереомеров отсутствует. Авторы объясняют различное стереохим.

$$R(H)(C_6H_5)C—Hg—C(C_6H_5)(H)R \xrightarrow{+HgBr_2} Br—Hg\cdots C(R)(H)(C_6H_5)\cdots Hg—C(C_6H_5)(H)R \text{ (мостик через :Br) } \rightarrow C_6H_5—C(R)(H)—HgBr + H—C(R)(C_6H_5)—HgBr$$

течение двух исследованных р-ций различными их механизмами. Реакция *а*) протекает по механизму S_E1: $R—HgBr \xrightarrow[NH_3]{медленно} R{:}^{(-)} + \overset{(+)}{Hg}Br$; $R{:} + Hg—(R)Br \xrightarrow{быстро} RHgR + \overset{(-)}{Br}$, причем анион R: сохраняет свою конфи-

гурацию. Реакция *б*) протекает по механизму $S_E 2$ (где $R = COOC_{10}H_{19}$). (См. схему на стр. 116) В. В.

54313. Орто-эффект в ароматическом нуклеофильном замещении. Огата, Цутида (芳香族求核的置換反應におけるオルト効果．小方芳郎，土田卓), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, 1000—1003 (япон.)

Изучена кинетика нуклеофильного замещения бромбензолов общей ф-лы XC_6H_4Br (I) (где $X = o$-и n-CH_3CO, o- и n-SO_2CH_3, o- и n-C_6H_5CO, o- и n-NO_2) при р-ции с пиперидином в ксилоле и с NaOH или $NaOC_2H_5$ в спирте. Приведены константы скорости р-ции при 70—180°. Полученные результаты и литературные данные указывают, что реагент, не несущий заряда, замещает галоид в орто-положении к активирующей группе с большей скоростью, чем в пара-положении. Наоборот, заряженный реагент атакует пара-галоид быстрее, чем орто. Авторы считают, что переходное состояние при нуклеофильном замещении незаряженным реагентом в орто-положении имеет циклич. строение, что увеличивает скорость р-ции по сравнению с пара-положением; в случае заряженного реагента такого рода циклич. переходное состояние невозможно. То, что I ($X = o$-SO_2CH_3) атакуется $NaOC_2H_5$ быстрее, чем пара-изомер, объясняется более слабым мезомерным и сильным индуктивным влиянием группы SO_2CH_3.

Chem. Abstrs, 1956, 49, 3892. O. Simamura.

54314. Влияние алкильных групп на скорости реакции в растворах. Часть V. Константы диссоциации циангидринов кетонов в водном спирте. Эванс, Янг (The influence of alkyl groups upon reaction velocities in solution. Part V. The dissociation contsants of ketone cyanohydrins in aqueous alcohol. Evans D. P., Young J. R.), J. Chem. Soc., 1954, Apr., 1310—1314 (англ.)

Измерены константы диссоциации *K* циангидринов ряда кетонов $RCOR_1$ в этиловом спирте в присутствии катализатора триэтиламина при 20 и 35°. Конц-ия HCN в равновесной смеси определялась аргентометрически. Отношение *K* для 35 и 20° близко для различных кетонов к значению 2,4, что указывает на приблизительно равную величину ΔH для всех кетонов. При 35° получены следующие значения $K \cdot 10^2$. Для $R = C_6H_5$ 348 ($R_1 = C_6H_{13}$), 312 ($н$-C_5H_{11}), 312 (CH_3), 276 ($н$-C_4H_9), 216 ($н$-C_3H_7), 148 (C_2H_5), 60 (*изо*-C_3H_7), 21 (*трет*-C_4H_9); $R = CH_3$ 9,11 ($н$-C_3H_7), 8,95 ($н$-C_6H_{13}), 8,50 ($н$-C_5H_{11}), 8,27 ($н$-C_4H_9), 7,61 (*трет*-C_4H_9), 7,03 (CH_3), 5,42 (*изо*-C_3H_7), 5,33 (C_2H_5); $R = C_2H_5$ 17,5 (*трет*-C_4H_9), 10,3 ($н$-C_4H_9), 9,96 ($н$-C_3H_7), 6,19 (*изо*-C_3H_7), 5,33 (CH_3), 4,94 (C_2H_5); $R = н$-C_3H_7 26,9 (*трет*-C_4H_9), 13,4 ($н$-C_3H_7), 10,9 (*изо*-C_3H_7), 9,96 (C_2H_5), 9,11 (CH_3); $R =$ *изо*-C_3H_7 808 (*трет*-C_4H_9), 19,3 (*изо*-C_3H_7), 10,9 ($н$-C_3H_7), 6,19 (C_2H_5), 5,42 (CH_3); $R =$ циклогексил 21,6 ($н$-C_3H_7) 20,7 (*изо*-C_3H_7), 9,82 (C_2H_5), 7,78 (CH_3); $R =$ *трет*-C_4H_9 808 (*изо*-C_3H_7), 26,9 ($н$-C_3H_7), 17,5 (C_2H_5), 7,61 (CH_3). По мнению авторов, изменение *K*, т. е. стабильности в ряду кетонов идет параллельно способности групп R_1 отдавать электрон при сверхсопряжении. Высокое значение *K* в *трет*-бутилизопропилкетоне авторы объясняют наличием значительного стерич. эффекта алкильных групп. Часть IV см. J. Chem. Soc., 1940, 339. А. Ш.

54315. Реакции отщепления в циклических системах. II. *цис*-Отщепление, промотированное сульфогруппой. Бордуэлл, Питерсон (Elimination reactions in cyclic systems. II. *cis* Eliminations promoted by the sulfonate group. Bordwell F. G., Peterson Marvin L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1145—1148 (англ.)

Бариевая соль (I) *транс*-2-гидросульфатоциклопентансульфокислоты (Ia) и дипольный ион *транс*-2-(1-прото-1-пиридил)-циклопентансульфонат-1 (II) претерпевает в щел. р-ре *цис*-отщепление с образованием солей циклопентен-1-сульфокислоты (III). В тех же условиях *цис*-изомер **Ia** (**IV**) и ее циклогексановый аналог — Ва-соль *цис*-2-гидросульфатоциклогексансульфокислоты (**V**) подвергаются *транс*-отщеплению, образуя соответственно **II** и Ва-соль циклогексен-1-сульфокислоты (**VI**), причем **IV** реагирует значительно быстрее, чем **I**. Авторы считают невероятным *транс*-отщепление от **I** и **II** с последующей изомеризацией продуктов р-ции в **III**, так как **III** образуется с хорошим выходом и известно, что β,γ-непредельные сульфонаты в щел. среде не переходят в α,β-изомеры. Р-ция отщепления от **I** представляет собой р-цию нулевого порядка, причем скорость р-ции становится постоянной после того, как прореагировало 25% **I**. Соответствующая Na-соль реагирует значительно медленнее, откуда следует, что р-ция происходит на поверхности образующегося $BaSO_4$. Р-ция отщепления от **II** является р-цией третьего порядка, в то время как ациклич. аналоги **II**, 2-(1-прото-1-пиридил)-1-гексансульфонат (**VII**) и 2-фенил-2-(1-прото-1-пиридил)-1-этансульфонат (**VIII**) в тех же условиях реагируют (с *транс*-отщеплением) по р-ции второго порядка, причем **VIII** реагирует в 25 раз быстрее **VII**. Авторы предполагают, что низкая скорость р-ции **II** объясняется образованием промежуточного продукта присоединения (**IX**) по схеме:

II + OH^- ⇌ IX → III + $H_2O + OH^- + C_5H_5N$

цис-Отщепление от **I** и **II** объясняется «кислым» характером *цис*-водорода в **I** и **II**, вызванном наличием отрицательного заместителя (ср. часть I, РЖХим, 1956, 43067). Кипятят 3 часа 0,4 *г* **I** и водн. р-р $Ba(OH)_2$, разбавляют смесь водой и осаждают Ba^{2+} пропусканием CO_2. Фильтрат упаривают до 5 *мл*, добавляют водн. р-р хлористого S-(*n*-хлорбензил)-тиурония (**X**) и получают S-(*n*-хлорбензил)-тиурониевую соль **III** (**XI**), выход 50%, т. пл. 180—181° (из воды). При кипячении 13 час. Na-соли **Ia** с 25 *мл* 2 н. р-ра NaOH получают **XI** с выходом 67%. Аналогично **X** образуется также из дианилиновой соли **I** (**XII**). Кипятят 24 часа смесь 5 *г* **XII** и 100 *мл* 0,5 н. р-ра $Ba(OH)_2$, осаждают Ba^{2+} пропусканием CO_2, из фильтрата получают Ва-соль **III** (**XIII**), выход 10%. Водн. р-р **XIII** (2,5 *г*) обрабатывают 0,6 *г* H_2SO_4, фильтруют, к фильтрату добавляют 1,1 *г* $C_6H_5NH_2$, упаривают смесь в вакууме и выделяют анилиновую соль **III** (**XIV**), выход 57%, т. пл. 201—204° (из 10%-ного р-ра ацетона в сп.). Кипятят 6 час. 2 *г* **II** в 0,2 н. NaOH, концентрируют смесь до 10 *мл*, подкисляют, обрабатывают насыщ. водн. р-ром **X** и получают **XI**, выход 59%. Кипятят 1 час р-р 1,9 *г* дианилиновой соли **V** в 20 *мл* 1 н. $Ba(OH)_2$, обрабатывают как при получении **XIV** и выделяют анилиновую соль **VI**, выход 72%, т. пл. 216—217° (разл., из 20%-ного р-ра ацетона в сп.). S-(*n*-хлорбензил)-тиурониевая соль **VI**, т. пл. 182,5—183,5° (из воды). Смесь 13 *г* циклогексана, 12,6 *г* SO_3, 13,9 *г* диоксана и 150 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ перемешивают 2 часа при —50 и —40° и 1 час при 0° и гидролизуют водой. Из водн. слоя выделяют 14,0 *г* непредельных сульфокислот, дающих после обработки водн. р-ром **X** S-(*n*-хлорбензил)-тиурониевую соль (**XV**) 2-циклогексен-1-сульфокислоты (**XVI**), т. пл. 159—160°, а при подкислении и последующей обработке $C_6H_5NH_2$— анилиновую соль **XVI**. Последняя не дает сульфата при окислении и не изменяется при кипячении (12 час.) с 1,5 н. р-ром $Ba(OH)_2$ (доказано выделением **XV**). Л. Б.

54316. Фосфорорганические соединения. II. К доказательству полярного характера систем с двойной связью. Хорнер, Клюпфель (Zum Nachweis des polaren charakters in Doppelbindungs-Systemen (Phosphororganische Verbindungen II). Horner L., Klüpfel K.), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 1/2, 69—98 (нем.)

Предложена схема присоединения фосфорорганич. соединений к поляризованной двойной связи

$$>C=C< \xrightarrow{HA} \left[>C(\overset{\uparrow}{{}^{+}AH})-\overset{-}{C}< \right]^{-} \rightarrow >C(A)-C(H)<,$$

где А носитель одиночной электронной пары. Процесс складывается из нуклеофильного включения НА в двойную связь и электрофильной пристройки протона в анионном конце системы с двойной связью. Поляризация двойной связи, предшествующая присоединению, зависит от свойств заместителя при связи C = C. Третичные фосфины (**I**) легко присоединяются к достаточно поляризованной двойной связи с образованием аддукта 1 : 1. Реакционноспособность двойной связи повышается введением группы CN. В случае замещ. бензальмалондинитрила наблюдается или ускорение образования аддукта в ряду заместителей CH_3, Cl, CN, NO_2 независимо от места заместителя в ароматич. ядре, или торможение при орто- и пара-положении OH, OCH_3, NH_2, $N(CH_3)_2$. Потерю способности к присоединению авторы связывают с уменьшением полярности двойной связи. УФ-спектры указывают на сильную абсорбцию бензальмалондинитрила (**II**) при 307 *мμ*, при введении *п*-окси и *п*-диметиламиногрупп наблюдается батохромный и гипохромный эффекты, для *п*-нитрогруппы — исключительно гипохромный эффект, для аддукта триэтилфосфина (**III**) со **II** — гиперхромный эффект, для аддукта **III** с *п*-нитропроизводным **II** — гипсохромный и гиперхромный эффекты. Замена одной или двух групп CN в ω-замещ. стирола на $-NO_2$, —COOH, —COOR уменьшает полярность двойной связи и вместе с тем устойчивость аддукта. Способность азлактонов и бензальбарбитуровой к-ты (**IV**) к присоединению **I** объясняется «ароматизацией» кольца, что связано с участием пары π-электронов двойной связи. Аддукт *п*-бензохинона и трифенилфосфина имеет строение *п*-$\overset{-}{O}C_6H_4O\overset{+}{P}(C_6H_5)_3$, устойчивость аддукта связана с «ароматизацией» кольца и образованием фосфониленолятной структуры. 1,2- и 1,4-ненасыщ. дикетоны также быстро реагируют с **I**, как и хиноны, что указывает, по мнению авторов, на общую поляризацию системы больше, чем на эффект сопряжения. Фенилизоцианат при добавлении нескольких капель **I** колич. тримеризуется. Фенилгорчичное масло (**V**) реагирует с **I** с образованием аддукта строения $C_6H_5N=C(\overset{+}{P}R_3)\overset{-}{S}$. Попутно исследовано взаимодействие HCN (**VI**) с производными бензальмалоновой к-ты (**VII**). Присоединение **VI** не зависит от заместителя в ядре и в ω-положении, омыление CN-группы приводит к замещ. арилянтарной к-те. Исключение составляет *о*-аминобензальмалондинитрил, замыкающийся при конденсации в 2-амино-3-цианохинолин (**VIII**). В *о*-нитропроизводных **VII** CN-группа очень устойчива к гидролизу. 10 ммоля винилидендицианида в 10—20 *мл* тетрагидрофурана или эфира обрабатывают 5%-ным избытком триэтилфосфина (**IX**), получают аддукт (**X**), т. пл. 137° (разл.). Растворение **X** в минер. к-тах дает четвертичную соль фосфония, которую переводят в **X** действием р-ра CH_3COONa или Na_2CO_3. Замещ. **II** $RC_6H_4CH=C(CN)_2$ получают обработкой замещ. бензальдегида (0,02 моля) и динитрила малоновой к-ты (**XI** — к-та) (0,02 моля) или диэтилового эфира **XI** (0,02 моля), или метилового эфира циануксусной к-ты (**XII**) CH_3COONH_4 и CH_3CONH_2, выход 80—90%. Ниже приведены R, т. пл. в °C: *п*-CH_3, 134; *п*-CN, 154; *п*-$N(CH_3)_2$, 178; *п*-OCH_3, 115; *п*-OH, 186; *м*-OH, 156; 3,4-$(OCH_3)_2$, 144; 2,4-$(Cl)_2$, 150; *п*-$OCOCH_3$, 98; *п*-$NHCOCH_3$, 236; *о*-NH_2, 224. Аддукт **I** с замещ. **II** общей ф-лы $R'C_6H_4CH(\overset{+}{P}R''_3)\overset{-}{C}(CN)_2$ получают обработкой замещ. **II** или **IX**, или триметил- или трибутилфосфином. Ниже приведены R′, R″, т. пл. в °C: H, C_2H_5, 147 (разл.); H, CH_3, 166; H, C_4H_9, 124; *о*-NO_2, C_2H_5, 92; *м*-NO_2, C_2H_5, 141; *п*-NO_2, C_2H_5, 145; *п*-NO_2, CH_3, 161; *м*-NO_2, C_4H_9, 145; *о*-Cl, C_2H_5, 145; *м*-Cl, C_2H_5, 143°; *п*-Cl, C_2H_5, 143; 2,4-$(Cl)_2$, C_2H_5, 155; *п*-$OCOCH_3$, C_2H_5, 133; *п*-$NHCOCH_3$, C_2H_5, 218. Конденсацией бензальдегида с эфиром **XI**, нитроацетонитрилом **XII**, фенилнитрилометаном и последующей обработкой **IX** получают соединения общей ф-лы $C_6H_5CH[\overset{+}{P}(C_2H_5)_3]$-$\overset{-}{C}\langle^{R'}_{R''}$. Ниже приведены R′, R″, т. пл. в °C: $-COOC_2H_5$, $-COOC_2H_5$, 76; $-COOCH_3$, —CN, 122; $-NO_2$, —CN, 151 (разл.); $-NO_2$, $-C_6H_5$, 135 (разл.). Далее приведены соединения, дающие аддукт с **I**, выход и т. пл. аддукта: 2-бензальоксазолон, колич., 145°; **IV**, —, 296° (разл.); дибензальфульгид, 60%, 138° (разл.); 2-бензаль-1,3-дикетогидринден, 60%, 217° (разл.); 3-цианметиленоксиндол, 80%, 95°; N-метил-4-цианметилен-2-оксиндол, гидрат, —, 114°; фурфуральмалондинитрил, —, 125° (разл.); α-тиофенальмалондинитрил, —, 129°, *о*-динитробензол, —, 140° (разл.); *о*-нитробензальдегид, гидрат, 40—45%, 146°; **V**, 40—60%, 63°; *о*-бензохинон, 95%, 90°; триазол-*о*-хинон, 80%, 211—212° (разл.); тетрахлор-*о*-хинон, —, 217° (из хлф.-петр. эф.); гидрат, —, 122° (из бзл.-петр. эф.). Из *транс*-дибензоилэтилена и **IX** получен аддукт, выход 80%, т. пл. 99—117°; гидрат, выход 95%; аддукт, из *цис*-производного и **IX** получен с выходом 55%, т. пл. 102—114°; гидрат, выход 55%. Р-ция 33%-ного водн. р-ра **IX** с производными **II** проводилась в р-ре CH_3OH. *п*-диметиламинобензальмалондинитрил обработкой **VI** переводился в динитрил α-циан-β-*п*-диметиламинофенилянтарной к-ты, выход 96%, т. пл. 133° (из метанола-воды). Метиловый эфир *о*-нитробензальциануксусной к-ты с **VI** дает метиловый эфир β-(*о*-нитрофенил)-α,β-дицианпропионовой к-ты (**XIII**), выход 73%, т. пл. 102° (из CH_3OH). **XIII** обработкой 48%-ным р-ром HBr превращается в *о*-нитрофенилянтарную к-ту (**XIV**), выход 80%, т. пл. 175° (из воды); диметиловый эфир (**XIV**), т. пл. 71° (из CH_3OH); диэтиловый эфир **XIV**, т. кип. 208—210°/13 *мм*; **XIV** с ацетилхлоридом (1 час, кипение) дает ангидрид **XIV** (**XV**), выход 69%, т. пл. 129° (из бзл.). **XV** с NH_3 (газ) образует полуамид, выход 82%, т. пл. 182°. **VIII** получают смешиванием молярных кол-в 2-аминобензальдегида и динитрила малоновой к-ты, выход 100%, т. пл. 224°. **VIII** в р-ре C_2H_5ONa (3 час., кипение) дает амид 2-аминохинолин-3-карбоновой к-ты (**XVI**—к-та), из которого омылением получают **XVI**, выход 68%, т. пл. 235° (из воды). **XVI** при перегонке превращается в 2-аминохинолин, выход 28%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 14034. В. Я.

54317. Третичные фосфины. III. К анионотропной полимеризации олефинов. Хорнер, Юргелейт, Клюпфель (Zur anionotropen Polymerisationsauslösung bei Olefinen (Tertiäre Phosphine. III). Horner L., Jurgeleit W., Klüpfel K.), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 1/2, 108—117 (нем.)

Анионотропная цепочная полимеризация протекает по схеме *А*, где $R = -C_6H_5$, C_2H_5.

$$H_2C{=}CHX \xrightarrow[a)]{PR_3} H_2C(\overset{+}{P}R_3)-\overset{-}{C}HX \xrightarrow[b)]{nCH_2{=}CHX}$$

$$\rightarrow R_3\overset{+}{P}-(CH_2CHX)_nCH_2\overset{-}{C}HX \xrightarrow[c)]{HY} \overset{-}{Y}[R_3\overset{+}{P}(CH_2CHX)_nCH_2CHX] \quad (A)$$

Полимеризации подвергаются олефины, у которых X является сильным акцептором электронов. Показано, что поляризующее действие NO_2-группы превосходит другие заместители (—CN, —COOR, —SO_2R). Присоединение фосфина к поляризованной двойной связи (a) дает неустойчивый аддукт, готовый к присоединению первоначального олефина. Обрыв цепи наступает при присоединении полярной молекулы HY, напр., H_2O. В этом случае получаем низкомолекулярные продукты. Каждая цепь обладает фосфониевым концом. Полимеризации при —25— +30° в петр. эфире, декалине и C_6H_6 подвергнуты акрилонитрил, хлоракрилнитрил, акриловый эфир, метакриловый эфир, акролеин, метилвинилкетон, ω-нитростирол и его производные, ω-нитропентадиен, нитроэтилен. Кислород не влияет на процесс. Мол. вес полимеров определялся осмотич. способом. В. Я.

54318. Исследование образования и превращений эфиров. IV. Реакции эфиров ортоборной кислоты. Шербюлье, Лебер, Ульрих (Recherches sur la formation et les transformations des esters. IV. Sur le comportement des esters orthoboriques. Cherbulies Emile, Leder Jean-Pierre, Ulrich Anne-Marie), Helv. chim. acta, 1953, **36**, № 4, 910—918 (франц.)

Изучены ацидолиз $B(OC_2H_5)_3$ при действии H_3PO_4 и галолиз $B(OC_4H\ )_3$ при действии $ZnCl_2$ (при действии LiCl или $CuCl_2$ галолиз не идет). При ацидолизе легко образуется спирт и фосфоборный ангидрид PO_4B. Галолиз протекает значительно труднее, чем для соответствующих эфиров фосфорной к-ты. Сообщение III см. РЖХим, 1954, 35653. М. В.

54319. Кинетика размыкания и замыкания лактоновых циклов. Структурные изменения. III. Лактонизация *o*-метилолбензойных кислот. Тируфле (Cinétique de l'ouverture et de la fermeture des cycles lactoniques. Influences structurales. III. Lactonisation des acides *o*-méthylolbensoïques. Tirouflet Jean), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 769—775 (франц.)

Определены константы ионизации ($K \cdot 10^5$ при 25°) и константы скорости лактонизации ($K \cdot 10^3$ в мин.$^{-1}$ при 60°) в водн. 0,004 *M* р-ре HCl замещ. *o*-метилолбензойных к-т, равные соответственно (приводится заместитель): H, 14,6, 17,2; 5-Cl, 35,5, 7,1; 5-Br, 35,5, 7,0; 5-NO_2, 72,4, 3,9; 4-Cl, 20,0; 6,0 4-Br, 18,7, 5,3; 4-J, 22,9, 6,3; 4-OCH_3, 4,90, 6,2; 4-OC_2H_5, 4,90, 6,9; 4-$NHCOCH_3$, 10,7, 6,9; 3-Cl, 53,8, 67,5; 3-Br, 52,5, 114,0; 3-J, 66,1, 128; 3-OCH_3, 26,4, 92; 3-OC_2H_5, 24,0, —. Лактонизация (Л) идет быстрее, чем этерификация (Э) соответствующих бензойных к-т и менее чувствительна к полярным эффектам заместителей, чем гидролиз фталидов (константы Хаммета ρ для 5-изомеров — 0,98 вместо 1,99). Заместители в положениях 4 и 5, где не действуют стерич. факторы, влияют на Л в том же направлении, что и на Э. Предложен механизм процесса, по которому неподеленная пара электронов атома O спирт. группы обусловливает присоединение ее к атому C карбоний-иона, образовавшегося в результате присоединения H^+ к карбоксильной группе к-ты. В соответствии с этим механизмом заместители, обладающие —J-эффектом, замедляют, а обладающие +M-эффектом не влияют заметным образом на процесс. Часть II см. РЖХим, 1955, 42620. Д. К.

54320. Механизм конденсации Дарзана. Стадия, определяющая скорость катализируемой основанием конденсации бензальдегида с фенацилхлоридом. Бальестер (Mecanismo de la condensation de Darzens. El paso determinante de velocidad en la condensacion, catalizada por base, del benzaldehido con el cloruro de fenacilo. Ballester Manuel), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 9—10, 759—764 (исп.; рез. англ.)

Ион гидроксила катализирует конденсацию эквимолекулярной смеси бензальдегида (I) и *n*-нитробензальдегида (II) с фенацилхлоридом (III) в водн. диоксане при 0° с образованием 1-бензоил-2-*n*-нитрофенилоксирана (IV) (выход не менее 79%); причем не образуется сколько-нибудь заметных кол-в 1-бензоил-2-фенилоксирана (V). При р-ции в тех же условиях хлоргидрина *n*-бензилиденацетофенона со щелочью в присутствии эквимолекулярных кол-в II образуется только V (выход 97,5%) и не происходит образования IV. Эти результаты указывают, что при конденсации I с III стадия образования α-окисного кольца из промежуточного хлоргидрина протекает значительно быстрее, чем стадия присоединения аниона III к I. Таким образом присоединение является стадией, определяющей скорость р-ции. Ср. РЖХим, 1954, 25156. М. В.

54321. Катализируемая кислотами перегруппировка циненовой кислоты. Мейнуолд (The acid-catalyzed rearrangement of cinenic acid. Meinwald J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1617—1620 (англ.)

Для решения вопроса о том, чем обусловлена перегруппировка α-циненовой к-ты (I) в героновую к-ту (II) миграцией группы CH_3 (путь А) или перемещением карбоксила (путь Б), использована α-циненовая-(2-метил)-C^{14} к-та (III). В результате перегруппировки III можно было ожидать образование или (2-метил)-C^{14}-(IV) или (7-метил)-C^{14}-героновой к-ты (V). При галоформенном укорочении цепи продукта р-ции получен $C^{14}HJ_3$ с активностью 90% от исходной к-ты, следовательно р-ция идет по пути Б. Предложен карбониевый механизм превращения III → V, включающий промежуточный циклич. ион (VI). 16,5 *г* Li-соли 4-метилгексеновой-3 к-ты суспендируют в 200 *мл* эфира (в токе N_2) и постепенно прибавляют р-р $C^{14}H_3Li$ (из ~2,5 *г* Li и 17 *г* $C^{14}HJ$, 108±5 *мμ кюри/мг* C, в 200 *мл* эфира), кипятят 6 час., выливают на лед и извлекают эфиром 6-метилгептен-5-он-2-(1-C^{14}) (VII), выход 74%, т. кип. 81—84°/36 *мм*, уд. активность (*a*) 14,3 *мμ кюри/мг* C. Смесь 4,2 *г* VII и 45 *г* 35%-ной H_2SO_4 встряхивают (N_2) 9 час., выдерживают 12 час. в холодильнике, нейтрализуют NaOH при т-ре ⩽5°; эфиром извлекают 6-метилгептанол-6-он-2 (1-C^{14}) (VIII), выход 85%, т. кип. 100—102°/7 *мм*, *a* 14,1 *мμ кюри/мг* C. 4 *г* VIII нагревают (55°; 36 час.) с безводн. HCN в запаянной трубке, выход нитрила III 65%, т. кип. 71—73°/10 *мм*, *a* 12,6 *мμ кюри/мг* C. 2,67 *г* нитрила III кипятят 24 часа с р-ром 1 *г* KOH, 2 *мл* CH_3OH, 3 *мл* спирта и 3 *мл* воды, прибавляют еще 2 *мл* воды и кипятят 24 часа, извлекают эфиром, нейтрализуют HCl и экстрагируют эфиром III. Полученную к-ту разбавляют 10,03 *г* чистой I и перекристаллизовывают из циклогексана; выход III 89%, *a* 2,66 *мμ кюри/мг* C. 5,97 *г* III прибавляют к 35 *мл* конц. H_2SO_4 (5°), через 21 час (N_2, ~20°), выливают на лед, разбавляют водой, эфирные вытяжки

извлекают $NaHCO_3$, водн. экстракты подкисляют и извлекают эфиром V, выход 41%, т. кип. ~135°/25 *мм*, *а* 2,67 *мμ кюри/мг* С. Ю. С.

54322. Внутримолекулярные реакции. III. Реакция диазотированных *цис-* и *транс-*2-аминостильбенов. **Де-Тар, Юнь Вэнь-чжу** (Intramolecular reactions. III. Reactions of diazotized *cis-* and *trans-*2-aminostilbene. DeTar Delos F., Yun Wen Chu), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1686—1688 (англ.)

Исследовано термич. разложение (Р) *цис-*(I) и *транс-*(II)-2-стильбендиазонийфтороборатов в водн. р-рах H_2SO_4 в присутствии и в отсутствие $CuSO_4$ и порошка металлич. Cu (III). В отсутствие III при Р I в интервале т-ры 25—45° образуется 15—40% фенантрена (IV), 60—70% индазола (V) и бензальдегид (идентифицирован с помощью ИК-спектра). Аналогичные результаты получены при Р II в тех же условиях, которое отличается от Р I лишь образованием *транс-*2-оксистильбена (VI) с выходом 40—60% вместо IV. При Р I при 100° так же получен VI, выход 20%. Присутствие $CuSO_4$ не влияет на выход продуктов, добавление III при Р I повышает выход IV и снижает выход V. Манометрич. измерениями скорости выделения N при Р I и II установлено, что р-ция кинетически подчиняются ур-нию первого порядка по отношению к I или II. Изменение конц-ии H_2SO_4 от 0,1 до 1н. не влияет на константу скорости Р I. Значение суммарной энергии активации *E* для Р I составляет 21700 *ккал/моль*, для Р II 23000 *ккал/моль*. Из полученных кинетич. данных с учетом изменения выхода IV с т-рой вычислено значение *E* для р-ции образования IV 29000 *ккал/моль*. Разность значений *E* для р-ции образования IV и р-ции образования V, полученная из изменений отношения выхода IV и выхода V, составляет 6000 *ккал/моль*. Продукты р-ции подвергались хроматографич. разделению на алюминии с последующей идентификацией по т-ре плавления, элементарному анализу и в некоторых случаях с помощью УФ- и ИК-спектров. Для синтеза I и II из *о-*нитробензальдегида (0,2 моля) и фенилуксусной к-ты (0,3 моля) в среде $(CH_3CO)_2O$ в присутствии триэтиламина получен *транс-о-*нитро-α-фенилкоричная к-та (VII), выход 72%, т. пл. 197,8—198,3° (из толуола). Из VII декарбоксилированием с последующим восстановлением получен в виде хлоргидрата *цис-*2-аминостильбен (VIII), изомеризацией эвтектич. смеси *цис-* и *транс-*изомера при нагревании в р-ре нитробензола в присутствии иода получен *транс-*2-аминостильбен (IX) (Ruggli, Staub, Helv. chim. acta, 1937, **20**, 37). Диазотированием VIII и IX с последующим добавлением фторборной к-ты получены I и II. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 46809. И. М.

54323. Качественное изучение скорости реакции фенола с формальдегидом при основном катализе. **Касес** (Estudio cualitativo de la velocidad de la reaccion fenol — formaldehido en catalisis basica. Cases C. J.), Biol. Soc. chilena quim. 1954, **6**, № 1, 4—6 (исп.)

Предложен механизм кислого и основного катализа р-ции фенола с CH_2O. Сделан вывод, что скорость р-ции обратно пропорциональна ионному радиусу катиона катализатора и зависит от среды вследствие сольватации катиона. М. В.

54324. Механизм гидрирования ненасыщенных жирных кислот. I. Гидрирование метиллинолената на никель-медном катализаторе при атмосферном давлении. **Уэно, Хидака** (不飽和脂肪酸水素添加反應機構について. 第2報. ニッケル-銅觸媒によるリノレン酸メチルの常壓水素添加反應機構. 上野誠一, 日高徹 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 1, 73—75 (япон.)

Метиллиноленат подвергнут неполному гидрированию в токе H_2 при 180° в присутствии Ni-Cu (1 : 1)-катализатора и продукт р-ции (иодное число 177,4) изучался окислением $KMnO_4$. Легкость гидрирования двойных связей убывает в ряду $\Delta^{15,16} > \Delta^{9,10} > \Delta^{12,13}$, гидрирование этих двойных связей происходит одновременно.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 2097. Katsuya Jnouye.

54325 К. Теоретические основы органической химии. Т. I. Хюккель В. Перев. с нем. (7-го изд.). М., Изд-во ин. лит., 1955, 639 стр. с илл., 41 р. 40 к.

54326 К. Номенклатура органических соединений. Обзор, критика, предложения. Терентьев А. П., Кост А. Н., Цукерман А. М., Потапов В. М. М., АН СССР, 1955, 303 стр., илл., 16 р. 90 к.

См. также: Строение органич. соед. 53606—53608, 53610, 53614, 53619, 53620, 53633—53639, 53641, 53662, 53667—53672, 53674—53677, 53694—53701, 53705, 53706, 53708, 53710—53712, 53717, 53718, 53744, 53746—53749, 54080, 54336, 54337, 54347, 54355, 54401, 54423, 54510, 54519, 54561, 54563, 54570—54572, 54587, 54597, 54606, 54608, 54609. Реакционная способность 53610, 54334. Механизм и кинетика р-ций 53876, 53934, 53939, 53941—53947, 53950—53956, 53989, 53992, 54000, 54037, 54079, 54328, 54342, 54359, 54361, 54363, 54366, 54386, 54558, 54559, 54617, 55632. Др. вопр. 53995

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

54327. Восстановление в жидком аммиаке. V. Циклопентадиен, инден, дифенил. **Хюккель, Швен** (Reduktionen in flüssigem Ammoniak V: Cyclopentadien, Inden, Diphenyl. Hückel Walter, Schwen Roland), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 150—155 (нем.)

При действии Na на р-р циклопентадиена (I), индена (II) или дифенила (III) в жидком NH_3 образуются соответственно циклопентен (IV), индан (V) и 1,4-дигидродифенил (VI). I и II не образуют окрашенных металлоорганич. соединений, III образует темнокрасный динатрийдифенил. К р-ру 0,2 *г-атома* Na в 500 *мл* жидкого NH_3 при −70° прибавляют углеводород, затем прибавляют 22 *г* NH_4Cl (до исчезновения окраски), удаляют NH_3, обрабатывают р-рителем. С I р-цию проводили в атмосфере N_2 (1 час), выход IV 36% (определено по иодному и диеновому числу). II прибавляли в р-ре 100 *мл* эфира (продолжительность р-ции 16 час.). Колич. определение V проводили сравнением d_4 и n_D для полученного после перегонки продукта и искусств. смеси II и V; выход 32% из 0,2 *г-атома* Na и 85% из 0,4 *г-атома* Na. III прибавляли в р-ре 100 *мл* эфира (10 мин., в атмосфере N_2); кол-во VI определяли по водородному числу. К р-ру 0,2 *г-атома* Na и 0,1 моля VI в 400 *мл* жидкого NH_3 и 50 *мл* эфира при −70° прибавляли порциями (3 часа) 30 *мл* CH_3OH; водородное число продукта р-ции указывает на образование тетрагидродифенила (VII), т. кип. 110—111°/13 *мм*. В УФ-спектре VII отсутствует полоса, характерная для сопряженных двойных связей. Часть IV см. РЖХим, 1956, 39511. И. Б.

54328. Восстановление органических соединений литием в аминах с низким молекулярным весом. Часть II. Стереохимия. Химическое восстановление изолированных неконцевых двойных связей. **Бенкесер, Шролл, Сов** (Reduction of organic compounds by lithium in low molecular weight amines. II. Stereochem istry. Chemical reduction of an isolated nontermi-

nal double bond. Benkeser Robert A., Schroll Gene, Sauve Dale M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3378—3379 (англ.)

В развитие предыдущих работ (см. Часть I, РЖХим, 1956, 50675) продолжено исследование р-ции восстановления ненасыщ. углеводородов р-ром Li в низкомолекулярных алкиламинах. Р-р Li в $C_2H_5NH_2$ (**I**) восстанавливает октин-3 (**II**) и децин-5 (**III**) при —78° до *транс*-октена-3 (**IV**) и *транс*-децена-5 (**V**) соответственно. Конфигурация полученных соединений подтверждена сравнением их т-р застывания и ИК-спектров с константами **IV** и **V**, синтезированных каталитич. гидрированием **II** и **III** (*цис*-изомеры) или восстановлением Na в жидком NH_3 (*транс*-изомеры). Взаимодействие **III** с 2 *экв* Li в **I** при + 17° приводит к образованию *н*-декана (**VI**). Из циклогексена (**VII**) и 1-этилциклогексена (**VIII**) получают в этих условиях циклогексан (**IX**) и этилциклогексан (**X**). Это доказывает способность Li в р-ре амина в отличие от Na в жидком NH_3 восстанавливать неконцевые ненасыщ. связи. Для доказательства механизма восстановления определено кол-во эквивалентов Li на 1 *экв* олефина, являющееся постоянной величиной и равное 1,8. Отсюда следует, что восстановление олефинов протекает путем присоединения Li по месту двойной связи, а не за счет H_2, выделяющегося при р-ции Li с амином. Р-цией гексина-1 с $NaNH_2$ в жидком NH_3 и затем с C_4H_9Br (**XI**) получают **III**, выход 70%, т. кип. 176°/48 *мм*, $n^{25}D$ 1,4311. Применяя вместо **XI** C_2H_5Br, получают **II**, выход 50%, т. кип. 132°/751 *мм* $n^{20}D$ 1,4258. К р-ру 0,25 *г-атома* Li в 300 *мл* **I** прибавляют 0,1 моля **III**, смесь перемешивают 4 часа (—78°), прибавляют 9 *г* CH_3OH, воду, петр. эфиром извлекают *транс*-**V**, выход 55%, т. кип. 170°/746 *мм*, т. заст. —71—72° (испр.), $n^{20}D$ 1,4247. 2 моля **III** прибавляют по каплям к р-ру 0,8 *г-атома* Li в 300 *мл* **I** при —78°, выход **VI** 19%, т. кип. 66—67°/18 *мм*, т. заст. —30°, $n^{20}D$ 1,4120. 0,1 моля **III** прибавляют к р-ру 0,3 *г-атома* Li в 300 *мл* **I** при 17°, через 2,3 часа прибавляют 10 *г* CH_3OH и получают смесь *транс*-**V** и **VI**, т. кип. 168 170,9°/747 *мм*, $n^{20}D$ 1,4219—1,4200. 0,2 моля **II** обрабатывают р-ром 0,5 *г-атома* Li в 300 *мл* **I** при —78° и получают *транс*-**IV**, выход 52%, т. кип. 122,2°/754 *мм*, т. заст. —110,4°, $n^{20}D$ 1,4130. Каталитич. гидрированием **II** и **III** над скелетным Ni получены: *цис*-**IV**, выход 59%, т. кип. 121—121,5°/748 *мм*, $n^{20}D$ 1,4137, и *цис*-**V**, выход 72%, т. кип. 170°/752 *мм*, т. заст. —113° (испр.), $n^{20}D$ 1,4256; восстановлением **II** и **III** Na в жидком NH_3 получены: *транс*-**IV**, выход 71% и *транс*-**V**, выход 60%. 0,2 моля **VII** обрабатывают при 17° 0,6 *г-атома* Li в 200 *мл* **I**, получают **IX**, выход 51%, т. кип. 79—80°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,4260. Из 0,154 моля **VIII** обработкой 0,46 *г-атома* Li в 250 *мл* **I** получают смесь **VIII** и **X** (выход 68%, $n^{20}D$ 1,4482), состоящую из 38% **X** и 62% **VIII**.

Т. К.

54329. Контактная изомеризация ненасыщенных углеводородов. XIX. Изомеризация непредельных пяти- и шестичленных циклических углеводородов с двойной связью в цикле или в боковой цепи. Левина Р. Я., Мезенцева Н. Н., Акишин П. А., Ж. общ. химии, 1953, **23**, № 4, 562—569

Исследована контактная изомеризация метилен-(**I**), винил-(**II**), аллил-(**III**)-циклопентанов, 1-этилциклопентена-1 (**IV**), 1-этилциклопентена-2 (**V**), метилен-(**VI**), винил-(**VII**), аллил-(**VIII**)-циклогексанов, 1-этилциклогексена-1 (**IX**), 1-этилциклогексена-2 (**X**) над Cr_2O_3/Al_2O_3(K) при 250°. Установлено, что алкенилциклоалканы изомеризуются над K (250°), преимущественно, в 1-алкилциклоалкены-1 (**XI**), устойчивые к изомеризующему действию K и, частично, в менее устойчивые, 1-алкилциклоалкены-2, повторная изомеризация которых приводит к **XI**, что подтверждает перемещение C=C-связи в цикле к алкилированному атому C. **I** над K (общие условия: 250°, ток N_2, скорость пропускания 0,06 *г/мин*) полностью изомеризуется в 1-метилциклопентен-1 (**XII**), т. кип. 73,2—74,5°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4314, d_4^{20} 0,7781, характерная частота C=C спектра комб. расс. (ХЧ) 1675 $см^{-1}$, а **II** в **IV**, т. кип. 106—107°/773 *мм*, $n^{20}D$ 1,4420, d_4^{20} 0,8001, ХЧ 1654 $см^{-1}$. Двухкратное пропускание **III** над K приводит к смеси 1-пропилциклопентена-1 (**XIII**), ХЧ 1653 $см^{-1}$ и *транс*-пропенилциклопентана (**XIV**), ХЧ 1672 $см^{-1}$ соответственно в % отношении: 57,43. **VI** при пропускании над K претерпевает превращение в 1-метилциклогексен-1 (**XV**), ХЧ 1651 $см^{-1}$, 1-метилциклогексен-2 (**XVI**), ХЧ 1676 $см^{-1}$ и $C_6H_5CH_3$, в % отношении; 60, 33, 2. **VII** в этих условиях превращается в смесь **IX**, ХЧ 1653, **X**, ХЧ 1671 и $C_6H_5C_2H_5$ (**XVII**) в % отношении: 75, 13, 3. **IX** над K частично изомеризуется в **X**, **XVII** и $C_2H_5C_6H_{11}$ (**XVIII**), в % отношении: 17, 2, 4. При повторном проведении над K **X** изомеризуется в **IX**, **XVII** и **XVIII** в % отношении: 50, 8, 17. **VIII** над K дает смесь 1-пропилциклогоксена-1, 1-пропилциклогексена-2, $C_6H_5C_3H_7$ и $C_6H_{11}C_3H_7$ в % отношении: 79, 2, 2, 4.

Г. В.

54330. Контактная изомеризация ненасыщенных углеводородов. XX. Изомеризация октина-I над окисью хрома на окиси алюминия. Левина Р. Я., Викторова Е. А., Акишин П. А., Вестник Моск. ун-та, 1954, № 12, 71—74

Изучалась изомеризация октина-I (**I**) над Cr_2O_3/ /Al_2O_3 при 250° (скорость 6 *мл/час*, ток N_2. Диаметр трубки 17 *мм*, длина слоя контакта 40 *см*). При однократном проведении над контактом **I** полностью превращается в смесь октадиена-2,4 (**II**) и октина-2 (**III**), при повторном проведении катализата **III** полностью изомеризуется в **II**. Продукты контактной изомеризации идентифицированы путем сравнения спектров комб. расс. со спектрами изомерных октинов и **II**. Получены чистые в-ва (перечисляются в-во, т. пл. °C/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): **II**, 132—132,5/760; 1,4580; 0,7439; **III**, 136—136,5/750; 1,4276; 0,7598; октин-1; 125—125,5/ /755; 1,4147; 0,7475; октин-3, 132—132,5/765; 1,4269; 0,7542; октин-4, 131,5—132/759; 1,4212; 0,7537.

Н. Ш.

54331. Исследование производных ацетилена. Часть XLII. Восстановление алюмогидридом лития. Бейтс, Джонс, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part XLII. Reductions with lithium aluminium hydride. Bates E. B., Jones E. R. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1854—1860 (англ.)

Изучено восстановление ацетиленовых спиртов и гликолей при помощи $LiAlH_4$ (**I**). Показано, что **I** действует в высшей степени избирательно, причем всегда образуются *транс*-формы соответствующих этиленовых соединений. OH-группа, сопряженная с тройной связью, облегчает протекание р-ции. Из гликолей $HOCR'R''C\equiv CC\equiv CCR'R''OH$ (**II**) образуются гликоли $HOCR'R''CH=CHCH=CHCR'R''OH$ (**III**). Спирты $HOCR'R''CH=CHC\equiv CH$ при восстановлении **I** образуют алленовые спирты $HOCR'R''CH_2CH=C=CH_2$. *Транс*-строение полученных диеновых соединений было подтверждено сравнением ИК-спектров и диеновым синтезом с малеиновым ангидридом, а также УФ-спектрами. Из метилового эфира фенилпропиоловой к-ты (10 *г*, **I** 0,5 моля, эфира 62,5 *мл*, 5 мин.) при —78° получен фенилпропаргиловый спирт, выход 96%; при комн. т-ре (15 мин.)— *транс*-коричный спирт, выход 83%. Кипячением 4,0 *г* 1-этинилциклогексанола (**IV**) с 2 *г* **I** в 100 *мл* диоксана (1 час) получено 3,0 *г* 1-винилциклогексанола; из 6,2 *г* **IV** (5 *г* **I** в 250 *мл* диоксана, кипячение 18 час.) синтезирован 1-этилциклогексанол, выход 71%, т. кип. 67°/16 *мм*, $n^{18}D$ 1,4678, 3,5-динитробензоат, т. пл.

127,5—128,5°. Из 1-фенилпропин-2-ола-1 при кипячении с суспензией I в эфире (4 час.) получен 1-фенилпропен-2-ол-1, выход 94%, т. кип. 56°/0,05 *мм*, n_D^{16} 1,5410, *n*-нитробензоат, т. пл. 45,5—46° (из CH_3OH). Аналогично 2-метилгексен-5-ин-3-ол-2, дает 2-метилгексадиен-3,5-ол-2, выход 88%, т. кип. 55°/12,5 *мм*, $n_D^{20,5}$ 1,4758. Из 2,0 *г* 1-(1'-оксициклогексил)-бутен-3-ин-1 (0,32 *г* I, 3 час., 35°) получен 1-(1'-оксициклогексил)-бутадиен-1,3, выход 1,38 *г*, т. кип. 100°/13 *мм*, т. пл. 23°, n_D^{21} 1,5075. Аналогично синтезирован 1-(1'-оксициклогексил)-пентадиен-1,3, т. кип. 87°/0,7 *мм*, $n_D^{19,5}$ 1,5192. 1-циклогексен-1'-илбутадиен-1,3 (V) получен перегонкой соответствующего третич. спирта над $KHSO_4$, т. кип. 145°/14 *мм*, n_D^{21} 1,5594, таким же образом синтезирован 1-циклогексен-1'-илпентадиен-1,3 (VI), т. кип. 70°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5605. При восстановлении пентен-2-ин-4-ол-1 дал пентадиен-3,4-ол-1, т. кип. 57—58°/16 *мм*, n_D^{23} 1,4760, 3,5-динитробензоат, т. пл. 39—40,5°. Из гексен-3-ин-5-ола-2 получен гексадиен-4,5-ол-2, т. кип. 54—55°/14 *мм*, n_D^{18} 1,4718, который гидрированием над окисью платины с последующим окислением хромовой к-той превращен в гексанон-2, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 108—109°. Пентадиин-2,4-ол-1 дал пентен-2-ин-4-ол-1, т. кип. 61°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4970, а 2-метилгексадиин-3,5-ол-2 — 2-метилгексен-3-ин-5-ол-2 (VII), т. кип. 69—73°/22 *мм*, $n_D^{15,5}$ 1,4764, III. синтезированы из II по следующей общей методике: в смесь 4,5 молей I и 100 *мл/г* эфира вносили II и кипятили 4—18 час.; после прибавления этилацетата и H_2SO_4 выделяли нейтр. фракцию, при обработке которой бензолом получали кристаллич. III. Синтезированы: *транс-транс*-2,7-диметилоктадиен-3,5-диол-2,7, т. пл. 107—108° (из бзл.); 10,15-диметилтетракозадиен-11,13-диол-10,15, выход 25%, т. пл. 104—105°; 1,4-*бис*-(1'-оксициклогексил)-бутадиен-1,3, выход 40%, т. пл. 115—116° (из петр. эф.); 1,1,6,6-тетрафенилгексадиен-2,4-диол-1,6, выход 50%, т. пл. 177°; гексадиен-2,4-диол-1,6, выход 27%, т. пл. 105,5—103,5°, конденсацией которого с малеиновым ангидридом получен 3,6-*бис*-оксиметилциклогексен-4-дикарбокси-1,2-дилактон, выход 20%, т. пл 167,5—168,5° (из сп.); *транс-транс*-1,6-дифенилгексадиен-2,4-диол-1,6, выход 27%, т. пл. 108,5—111° (из бзл.) (одновременно образовался 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5, выход 30%, т. пл. 197—200°); 2,9-диметилдекадиен-3,7-ин-5-диол-2,9, выход 44%; т. пл. 120,5—121,5° (из бзл.); 1,1,8,8-тетрафенилоктадиен-2,6-ин-4-диол-1,8 (VIII), выход 58%, т. пл. 161—162° (из бзл.); 2,11-диметилдодекадиен-3,9-диин-5,7-диол-2,11 (IX) (получен при комн. т-ре), т. пл. 123—125°. Приведены максимумы поглощения V—IX. Часть XLI см. РЖХим, 1956, 50676. Ф. С.

54332. Исследование производных ацетилена. Часть XLIII. Новый метод получения алкоксиацетиленов. Эглинтон, Джонс, Шоу, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part XLIII. A new method for the preparation of alkoxyacetylenes. Eglinton G., Jones E. R. H., Shaw B. L., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1860—1865 (англ.)

Описан новый удобный метод получения алкоксиацетиленов $ROC \equiv CH$ (I), исходя из $NaNH_2$ и β-галоидацеталей. В случае диметилхлорацеталя (II) и $NaNH_2$ ионная р-ция, повидимому, протекает по ур-нию: $ClCH_2CH(OCH_3)_2 + 3NH_2^- \rightarrow \bar{C} \equiv COCH_3 + \bar{Cl} + \bar{O}CH_3 + 3NH_3$. При этом образуется очень летучий $HC \equiv COCH_3$ (III), выделяемый обычно из его Na-производного при действии NH_4Cl. Если р-цию выделения проводить без предварительного подкисления, возможны взрывы ($NaC \equiv COR$ разлагается ~60°). Из дихлордиэтилового эфира (IV) обработкой NH_2Na в жидком NH_3 и затем C_4H_9Br получена капроновая к-та (V). Изучена возможность превращения к-т в их ангидриды под действием I в мягких условиях. Допускают, что при этом III реагирует с RCOOH [R = CH_3 (VI), C_3H_7(VII)] по схеме: $2RCOOH + CH_3OC \equiv CH \rightarrow [CH_3O(CH_3)C(OCOR)_2] \rightarrow CH_3COOCH_3 + (RCO)_2O$. Этим методом при 20° получены ангидриды энантовой (VIII), фенилуксусной (IX), β-фенилпропионовой (X), акриловой, хлоруксусной (XI) и трихлоруксусной (XII) к-т. Коричная и пальмитиновая к-ты, повидимому, из-за нерастворимости в условиях р-ции с I не реагируют. Малеиновая к-та (XIII) образует ангидрид (XIV), возможно, через стадию образования циклич. эфира $OCOCH = CHCOOC(CH_3)OCH_3$ (с замыканием цикла). Получен также ангидрид *n*-толуолсульфокислоты (XV). Диэтилхлорацеталь (76,5 *г*) прибавляют в течение 15—20 мин. к суспензии $NaNH_2$ в жидком NH_3 (из 38 *г* Na и 500 *мл* жидкого NH_3), удаляют NH_3 в токе N_2, охлаждают до —70°, вносят охлажд. до —20° насыщ. р-р NaCl (325 *мл*), медленно нагревают до 100°; собранный в охлажд. до —30° ловушке продукт подогревают до 0°, нейтрализуют водн. р-ром NaH_2PO_4, вымораживают, отделяют верхний слой, сушат $CaCl_2$ и перегоняют, получают этоксиацетилен, выход 61%, т. кип. 50—52°, n_D^{20} 1,3796. Аналогично синтезируют III, выход 57°, т. кип. 22,5—23,5°, n_D^{18} 1,3677, d^{18} 0,805. При взаимодействии дибутилхлорацеталя (полученного нагреванием II с *н*-бутанолом в присутствии 0,1 *мл* H_2SO_4) с суспензией $NaNH_2$ в жидком NH_3 (прибавление 1,5 часа, дополнительное выдерживание 2,5 часа) образуется бутоксиацетилен, выход 44%, т. кип. 41—42°/78 *мм*, $n_D^{16,5}$ 1,4067, $n_D^{4,5}$ 1,4128. При взаимодействии $C_2H_5OC \equiv CNa$ (полученного из IV и $NaNH_2$ в жидком NH_3) и *н*-бутилбромида (перемешивание 2 часа) получен 1-этоксигекс-1-ин, который при кипячении (10 мин.) со смесью спирта, воды, 2 н. H_2SO_4 и следов HgO образует V (выход 17%). Прибавлением 1 моля III к 2 молям VI (20 мин., охлаждение, затем выдерживание 1,5 часа при 0° и 18 час. при 20°) получены метилацетат (XVI) (68%) и $(CH_3CO)_2O$ (85%). Аналогично из III и VII синтезированы XVI (62%) и масляный ангидрид (61%). $ClCH_2COOH$ и III (15°, в р-ре тетрагидрофурана) образуют XI (анилид 90%). Аналогично получены XII (выход 64%), VIII (67%), IX (96%), X (53%). Прибавлением 0,4 *г* III к эфир. р-ру 1 *г* триметилуксусной к-ты, содержащему 0,05 *мл* H_3PO_4, синтезирован ангидрид XVII (выход 75%). Ангидрид кротоновой к-ты образуется при взаимодействии III с кротоновой к-той в CH_2Cl_2 в присутствии следов HgO. Обработкой XIII этоксиацетиленом получают XIV, выход 95%. *n*-Толуолсульфокислота при действии III (охлаждение) превращается в XV (52%). Взаимодействием III с малоновой к-той в тетрагидрофуране (охлаждение до —5°) наряду с CH_3COOH образуется 2-метокси-2-метил-4,6-диоксо-1,3-диоксан (6%), т. кип. 85—95° (т-ра бани)/0,1 *мм*, n_D^{24} 1,4345, $\lambda_{макс}$ 2430 A, ε 782, после обработки избытком NaOH $\lambda_{макс}$ 2700 A, ε 6330. Ф. С.

54333. Исследование производных ацетилена. Часть XLIV. Реакция карбонила никеля с некоторыми эфирами ω-ацетиленовых кислот. Джонс, Уитем, Уайтинг. (Researches on acetylenic compounds. Part XLIV. The reaction between nickel carbonyl and some esters of ω-acetylenic acids. Jones E. R. H., Whitham G. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc. 1954, June, 1865—1868 (англ.)

Описана р-ция эфиров ω-ацетиленовых к-т (1) с

$Ni(CO)_4$, позволяющая легко синтезировать полуэфиры α-метилендикарбоновых к-т (II). Омылением II получают α-метилендикарбоновые к-ты (III): $HC{\equiv}C(CH_2)_n$-$COOC_2H_5$ I → $H_2C=C(COOH)(CH_2)_nCOOC_2H_5$ II → $H_2C=$ $=C(COOH)(CH_2)_nCOOH$ III. II получают с выходом до 50%. При щел. гидролизе II ($n=1$) в жестких условиях образующаяся III ($n=1$) переходит в мезаконовую к-ту (IV). Приведены УФ-спектры III ($n=1$ и 4) и IV. К нагретой до 70° смеси 6,5 *г* I ($n=1$), 30 *мл* спирта, 3 *мл* лед. CH_3COOH (V) и 1 *мл* воды прибавляют по каплям 2 *мл* $Ni(CO)_4$ в 15 *мл* спирта при т-ре 75°, затем по охлаждении — 50 *мл* эфира отгоняют летучие в-ва (<50°), остаток вливают в разб. H_2SO_4, экстрагируют эфиром и получают II ($n=1$), выход 28%, т. пл. 58—59° (из петр. эф.). 0,5 *г* II ($n=1$) гидролизом в щел. среде (1 *г* KOH, 20 *мл* H_2O, 20°, 5 дней) превращается в III ($n=1$), выход 71%, а в более жестких условиях (50%-ный р-р KOH, кипячение 30 мин.) — в IV. Аналогично II ($n=1$) синтезируют II ($n=2$), выход 46%, т. кип. 100—102°/0,01 *мм*, $n_D^{19,5}$ 1,4575, который при гидролизе дает α-метиленглутаровую к-ту, выход 81%, т. пл. 131—132°. Последняя образуется также действием $Ni(CO)_4$ (70°) на к-ту I ($n=2$) с выходом 5,5%. Из $Ni(CO)_4$ и I ($n=3$) (получен из I - к-ты ($n=3$), спирта и H_2SO_4, т. пл. 67,5°/ /10 *мм*, n_D^{13} 1,4359) синтезируют II ($n=3$), выход 40%, т. кип. 101—103°/0,01 *мм*, т. пл. 25—27° (из петр. эф.), n_D^{17} 1,4608. III ($n=3$), т. пл. 127—128,5° (из воды), получают кипячением II ($n=3$) с 20%-ной водн. KOH (выход 96%) или кипячением 1-цианопентен-4-карбоновой-4 к-ты (VI) с 10%-ной водн. KOH (выход 65%); при озонировании III ($n=3$) образуется HCHO. Из I ($n=4$) и $Ni(CO)_4$ в спирте в присутствии V получен II ($n=4$), выход 37%, т. кип. 108—109°/ /0,02 *мм*, n_D^{16} 1,4602. Встряхиванием 1 *г* II ($n=4$) с 1 *г* KOH в 20 *мл* H_2O (20°, 16 час.) получают III ($n=4$), выход 53%, т. пл. 88,5—89,5°. При взаимодействии 1-цианпентина-4 с $Ni(CO)_4$ в спирте в присутствии V получают VI, выход 39%, т. пл. 58—61°. Из $Ni(CO)_4$ и пропиолата Na образуется *транс-транс*муконовая к-та, выход 1%, т. пл. 295—300°, которая при кипячении с CH_3OH (1 час.) и H_2SO_4 превращается в соответствующий эфир, т. пл. 157—158°. Ф. С.

54334. **Исследование производных ацетилена. Часть XLV. Щелочная изомеризация бутин-3-овой кислоты.** Эглинтон, Джонс, Мансфилд, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part XLV. The alkaline isomerisation of but-3-ynoic acid. Eglinton G., Jones E. R. H., Mansfield G. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3197—3200 (англ.)

Бутин-3-овая к-та (I) в щел. среде изомеризуется в бутадиен-2,3-овую (II), а в более жестких условиях в бутин-2-овую (III). К-та II образуется с наилучшим выходом (92%) при нагревании I с 18%-ным р-ром K_2CO_3 при 40° (3 часа); 18%-ным р-ром K_2CO_3 при 90° II превращается в III (за 6 час.) с выходом 60%. Из констант равновесия изомеризации I в II и II в III следует, что разность свободных энергий анионов I и II при 40° составляет ~1,5 *ккал*, а анионов II и III при 90° 0,57 *ккал*. Эфир I изомеризуется в алленовое соединение значительно быстрее, чем соответствующий анион. Этиловые эфиры I (IV) и II (V) гидролизуются в присутствии водн. NaOH в II; при этом образуется также эфир β-этоксикротоновой к-ты (VI). Под влиянием разб. минер. к-т IV не изменяется. Эфиры II обладают слезоточивым и раздражающим кожу действием. При нагревании в ксилоле II медленно полимеризуется с образованием дегидрацетовой к-ты. V реагирует с нуклеофильными реагентами: присоединяет спирт в присутствии K_2CO_3, а также пиперидин (VII) и ароматич. амины. При р-ции II или V с $LiAlH_4$ первично образуется винилуксусная к-та (VIII), соответственно ее эфир, а с избытком $LiAlH_4$ — бутен-3-ол-1 (IX). При частичном каталитич. восстановлении II образуется *цис*-кротоновая к-та (X). Обработкой 5,0 *г* I 200 *мл* 18%-ного р-ра K_2CO_3 при 40° (3 часа) с последующим подкислением и экстрагированием эфиром синтезируют II, выход 4,6 *г*. т. пл. 65—66%° (из петр. эф.). 4,0 *г* II при р-ции с 300 *мл* 18%-ного р-ра K_2CO_3, при 90° 18 час. дают III, выход 2,4 *г*, т. пл. 75—76° (из петр. эф.). 32 *г* I и 270 *мл* спирта (10 *мл* H_2SO_4, 20°, 10 дней) дают IV, выход 33 *г*, т. кип. 104—105°/190 *мм*, n_D^{19} 1,4291. Из 32 *г* I в 200 *мл* спирта (12 *мл* H_2SO_4, 20°, 7 дней, затем обработка избытком насыщ. р-ра K_2CO_3) образуется V, выход 44%, т. кип. 44°/130 *мм*, n_D^{19} 1,4585, и ~8 *г* VI. V получают также обработкой IV 10%-ным р-ром K_2CO_3. V медленно реагирует с Br_2 в CCl_4, J_2 в спирт. р-ре KJ или озоном при 20°; не полимеризуется при 100° под влиянием перекиси бензоила или BF_3. Прибавляя по каплям 1,1 *г* IV к спирт. р-ру C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na) синтезируют VI, выход 1,45 *г*, т. пл. 30°. При кипячении р-ра 0,85 *г* VII, 1,12 *г* V в 10 *мл* эфира (3 часа) образуется этиловый эфир β-пиперидинкротоновой к-ты, выход 1,05 *г*, т. кип. 110°/0,03 *мм* (т-ра бани), n_D^{16} 1,5392. Аналогично получают этиловые эфиры β-анилинкротоновой к-ты (XI), т. кип. 106°/0,5 *мм*, n_D^{16} 1,5820; β-*n*-этоксианилинкротоновой к-ты (XII), т. пл. 53—54° (из изопропилового эф.). При гидрировании над 1,5%-ным $Pd/CaCO_3$ в $CH_3COOC_2H_5$ II превращается в X, ИК-спектр (в CS_2) 820 и 729 $см^{-1}$, с Br_2 в CCl_4 дает *трео*-α,β-диброммасляную к-ту, т. пл. 58—59°. 0,059 моля II в 50 *мл* эфира прибавляют по каплям к р-ру 0,049 моля $LiAlH_4$ в 435 *мл* эфира при —20° (1,5 часа), обрабатывают водой и H_2SO_4 и получают 0,85 *г* IX, т. кип 112°/767 *мм* n_D^{21} 1,4180; α-нафтилуретан, т. пл. 76—77°, и 1,18 *г* VIII. VIII при бромировании образует β,γ-диброммасляную к-ту. При аналогичном восстановлении V дает этиловый эфир VIII, побочно образуется IX. Приведены данные УФ-спектров I, II, III, IV, метилового эфира бутин-2-овой к-ты, XI, XII. Ф. С.

54335. **Исследование производных ацетилена. Часть XLVI. Прототропная изомеризация ацетиленовых кислот.** Джонс, Уитем, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part XLVI. Prototropic rearrangements of acetylenic acids. Jones E. R. H., Whitham G. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3201—3207 (англ.)

В щел. среде ацетиленовые к-ты подвергаются прототропной изомеризации (ПИ) с образованием изомерных ацетиленовых, алленовых и с сопряженными двойными связями к-т. Пентин-4-овая к-та (I) превращается в пентадиен-2,4-овую (II) при кипячении с 9 н. KOH с выходом 60%. Вероятно, промежуточным в-вом является пентадиен-3,4-овая к-та, но ИК-спектр не обнаруживает ее присутствия. Пентин-3-овая к-та (III), повидимому, превращается либо в пентадиен-2,3-овую (IV), либо в пентин-2-овую (V) к-ты, выделить их, однако, не удалось. V при нагревании с 9 н. KOH при 60° переходит в Δ^3-изомер с выходом 64%. К-ты C_5 с двумя двойными связями (синтезированы все за исключением *цис*-пентадиен-2,4-овой) претерпевают следующие превращения:

$$CH_2\Big\langle{}^{CH_2COO^-}_{C\equiv CH} \rightleftarrows CH\Big\langle{}^{CH_2COO^-}_{C=CH_2} \rightarrow CH\Big\langle{}^{CHCOO^-}_{CH=CH_2} \rightarrow \text{продукты гидратации и распада}$$

$$\rightarrow C\Big\langle{}^{CH_2COO^-}_{CCH_3} \rightleftarrows C\Big\langle{}^{CHCOO^-}_{CHCH_3} \rightleftarrows C\Big\langle{}^{CCOO^-}_{CH_2CH_3} \rightarrow$$

Гексин-5-овая к-та (VI) при кипячении (138°) с 15 н. КОН изомеризуется в гексин-4-овую (VII), однако не изменяется при нагревании (118°) с 15 н. КОН, в то время как 9 н. КОН быстро изомеризует I. Аналогично гептин-6-овая к-та устойчива при 138°, но изомеризуется в гептин-5-овую (VIII) к-ту (на 33%) при нагревании в этиленгликоле при 160°. Обсуждается механизм ПИ. Показано, что гиперконъюгация играет более важную роль, чем в превращении родственных этиленовых соединений. Применяющиеся в исследовании III (Schjanberg, Ber., 1938, **71**, 569) и гексин-3-овая к-та (IX) получены ранее, однако строение III недостаточно достоверно доказано,а при повторении опытов получения IX (Marayuma и Suzuki Chem. Abstrs, 1932, **26**, 1879; 1935, **29**, 1062) выделена только исходная сорбиновая к-та. Поэтому III и IX синтезированы другим методом, строение их доказано р-циями этерификации, гидрирования, окисления, а также спектроскопически. 15 *г* пентадиен-3,4-ола-1 в 37 *мл* ацетона обрабатывают 6 н. H_2CrO_4 (37 *мл*, 40 мин. при 10°, затем 15 час. при 20°), разбавляют водой и экстрагируют эфиром пентадиен-3,4-овую к-ту (X), выход 1,35 *г*, т. кип. 127°/13 *мм* (легкое разл.), n_D^{18} 1,4740. Фракционированием нейтр. фракции продуктов окисления выделяют 1,3 *г* пентадиен-3,4-ового эфира пентадиен-3,4-овой к-ты, т. кип. 115°/ /18 *мм*, n_D^{24} 1,4895. II образуется либо нагреванием X (230 *мг*) с 10%-ным КОН (60°, 2 часа, выход 180 *мг*, т. пл. 71°), либо кипячением I (15 час.) с 25 *г* КОН и 50 *мл* воды. Нагреванием 5,0 *г* V, 5 *г* КОН и 50 *мл* воды при 60° 1 час получают III, выход 3,2 *г*, т. пл. 103—104°; III также образуется при аналогичной обработке IV (выход 106 *мг* из 200 *мл*) или при добавлении р-ра 6 н. H_2CrO_4 в 300 *мл* 12 н. H_2SO_4 к р-ру 29,4 *г* пентин-3-ола-1 в 300 *мл* ацетона при т-ре не выше 25°, выход 50%. Кипячением 2 *г* III, 20 *мл* этиленгликоля и 5 *г* КОН 1 час синтезируют 2-этил-1,3-диоксаланил-2-уксусную к-ту (XI), выход 43%, т. кип. 130°/0,05 *мм*, n_D^{18} 1,4530; при нагревании с 20%-ной H_2SO_4 XI превращается в этилметилкетон, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона, выход 62%, т. пл. 115—117°. Прибавлением 22 *мл* 6 н. H_2CrO_4 к охлажд. р-ру 2,9 *г* гексин-3-ола-1 в 22 *мл* ацетона (30 мин, 20°) получают IX, выход 24%, т. пл. 61—63°, при окислении с помощью $KMnO_4$ образует малоновую к-ту с выходом 18%. VII получается при кипячении 1,0 *г* VI с 15 н. КОН (1 час) с последующим подкислением и экстрагированием эфиром, выход 82%, т. пл. 100—101° (из петр. эф.), окисляется ($KMnO_4$) в янтарную к-ту (выход 68%), метиловый эфир VII, т. кип. 61,5°/10 *мм*, n_D^{16} 1,4440. Нагреванием 1,0 *г* VII с 9 н. КОН в 10 *мл* этиленгликоля (160°, 1 час) получают 0,93 *г* сорбиновой к-ты, т. пл. 134—135°. Аналогично образуется VIII, выход 33%, т. пл. 36—38° (из петр. эф.), при действии $KMnO_4$ окисляется в глутаровую к-ту с выходом 33%. Для II и X приведены данные УФ-спектров. Ф. С.

54336. Исследование производных ацетилена. Часть XLVII. Прототропная изомеризация некоторых ацетиленовых дикарбоновых кислот. Д ж о н с, М а н с ф и л д, У а й т и н г (Researches on acetylenic compounds. Part XLVII. The prototropic rearrangements of some acetylenic dicarboxylic acids. J o n e s E. R. H., M a n s f i e l d G. H., W h i t i n g M. C.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3208—3212 (англ.)

Описана прототропная изомеризация (ПИ) некоторых ацетилендикарбоновых к-т под влиянием щелочей, приводящая к получению алленовых или с сопряженными двойными связями дикарбоновых к-т. В некоторых случаях ПИ протекает очень легко. Показано, что глютиновая к-та (I), полученная из β-хлорглутаконовой к-ты, вопреки литературным данным (Burton, Pechman, Ber., 1887, **20**, 148; Zanden, Recueil trav., Chim., 1935, **54**, 289), имеет скорее алленовую $HOOCCH=C=CHCOOH$ (II), чем ацетиленовую $HOOCCH_2C\equiv CCOOH$ (III) структуру, что подтверждается встречным синтезом I при окислении (CrO_3) $HOCH_2CH_2C\equiv CCOOH$ и ее УФ- и ИК-спектром, подобным бутадиен-2,3-овой к-те. I и II находятся в подвижном равновесии. Гексин-3-диовая кислота (IV) и изомерная ей гексин-2-диовая кислота (V) изомеризуются в щел. среде в *транс-транс*-муконовую $HOOCCH=CHCH=CHCOOH$ (VI), причем IV изомеризуется в более мягких условиях (9%-ный КОН, 40°; выход 44% (спектроскопически)), чем V (9%-ный КОН, 103°; выход 23% (спектроскопически)). В обоих случаях, повидимому, промежуточной является гексадиен-2,3-диовая кислота. Более низкий выход VI из V может быть объяснен либо большим температурным коэфф. для скорости гидратации, чем для конкурирующей р-ции прототропного сдвига, либо тем, что прямая гидратация аниона из V предшествует его изомеризации в алленовый анион. Гептин-3-диовая кислота в этих условиях (9%-ный КОН, 90°) представляет равновесную смесь ацетиленовой $HOOCCH_2CH_2C\equiv CCH_2COOH$ (VII) и алленовой $HOOCCH_2CH_2CH=C=CHCOOH$ (VIII) форм (VIII обнаружена по ИК-спектру, не содержит $\lambda_{макс}$ выше 2200 А). При этом VIII далее расщепляется быстрее, чем превращается в диеновую $HOOCCH_2CH=CHCH=CHCOOH$ (IX) или сорбиновую к-ту. Октин-4-диовую кислоту (X) получают по описанному методу (Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1011), причем были найдены условия, благоприятные для синтеза. Для изомеризации X необходимы жесткие условия. К охлажд. р-ру 1,9 *г* 5-оксипентин-2-овой к-ты в 5 *мл* ацетона прибавляют 11 *мл* р-ра 6 н. H_2CrO_4 в 12 н. H_2SO_4; при 20°, через 2 часа прибавляют воду и экстрагируют эфиром II, выход 0,5 *г*, т. пл. 149—150°; метиловый эфир II (CH_2N_2), т. кип. 90° (баня)/0,2 *мм*, n_D^{19} 1,4853. Аналогично из гексин-3-диола-1,6 (3,0 *г*) синтезируют IV, выход 1,8 *г*, т. пл. 174—175°, в УФ-спектре отсутствует $\lambda_{макс}$ выше 2000 А, ε = 315, метиловый эфир IV (CH_3OH, H_2SO_4), т. пл. 64—65°. Из 3,05 *г* гептин-3-диола-1,7 (XI) действием 31 *мл* р-ра H_2CrO_4 (20°, 30 мин.) получают 0,71 *г* VII, т. пл. 155—157° (из нитрометана), отсутствует максимум поглощения выше 2000 А, где ε = 290. Р-р 21 *г* 5,2'-тетрагидропиранилоксипентина-1 (XII) в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют к р-ру C_2H_5MgBr (из 3,3 *г* Mg) в C_6H_6, перемешивают 1 час при 20° и 1 час при 50°, охлаждают, вносят в автоклав, содержащий твердый CO_2, через 24 часа удаляют избыток CO_2, разлагают разб. H_2SO_4, образующийся эфир обрабатывают H_2SO_4 (2 н. 400 *мл*, 24 часа) и получают 6-оксигексин-2-овую к-ту (XIII), выход 3,0 *г*, т. пл. 65—66° (из эф.-петр. эф.), V образуется аналогично IV действием H_2CrO_4 на гексин-2-диол-1,6 (3,0 *г*, т-ра < 38°); выход 0,7 *г*, т. пл. 139—140°, либо окислением 2,3 *г* XIII. Прибавлением р-ра 22 *г* XII в 50 *мл* C_6H_6 к р-ру C_2H_5MgBr (из 3,5 *г* Mg, 40°, 1 час) в C_6H_6 с последующей обработкой окисью этилена (20 *мл*, 3 часа, 65°), а затем разб. H_2SO_4, синтезируют соответствующий эфир, из которого действием 4%-ной H_2SO_4 в CH_3OH (200 *мл*; 7 час., 20°) и нейтр-цией с помощью CH_3ONa получают XI, выход 8,5 *г*, т. кип. 102—104°/0,05 *мм*, n_D^{18} 1,4870; *бис*-3,5-динитробензоат, т. пл. 131—132° (из бзл.). Кипячением тетраэтилового эфира гекс-3-ин-1,1,6,6-тетракарбоновой к-ты (13 *г*, получен из 1,4-дихлорбутина-2 и натрмалонового эфира) с 10%-ным р-ром КОН (100 *мл*, 16 час.) синтезируют гекс-ин-3-тетракарбоновую-1,1,6,6 к-ту (XIV), выход 7,9 *г*,

т. пл. 163—164° (из нитрометана), нет максимума поглощения выше 2000 А, где ε = 615. При нагревании 9,2 *г* **XIV** (40 мин. 175°, N_2) образуется гекс-ин-3-диовая кислота (выход 5,5 *г*, т. пл. 200—206°), которая при обработке 6%-ной H_2SO_4 в CH_3OH (80 *мл*, 5 дней, 20°) превращается в диметиловый эфир, т. пл. 28—30°. 1,5 *г* **X** кипятят в р-ре 5 *г* KOH в 25 *мл* этиленгликоля 16 час. и выделяют октадиен-2,4-диовую к-ту, т. пл. 221—222° (из воды); диметиловый эфир (CH_3OH, H_2SO_4), т. пл. 37—38° (возгонка, из петр. эф. при — 70°). Приведены данные УФ и ИК-спектров **I**, **V**, **XIII**. Ф. С.

54337. **Исследование производных ацетилена. Часть XLVIII. Прототропные перегруппировки некоторых диацетиленовых дикарбоновых кислот. Д ж о н с, Ш о у, У а й т и н г** (Researches on acetylenic compounds. Part XLVIII. The prototropic rearrangements of some diacetylenic dicarboxylic acids. J o n e s E. R. H., S h a w B. L., W h i t i n g M. C.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3212—3217 (англ.)

Изучена прототропная изомеризация диацетиленовых дикарбоновых к-т. Наилучшим методом получения октадиин-3,5-диовой-1,8 к-ты (**I**) является окислительная конденсация бутин-3-овой к-ты (**II**). Нагреванием в р-ре KOH **I** изомеризуется в октадиен-2,4-ин-6-диовую-1,8 к-ту (**III**); по спектроскопич. данным выход составляет ~60%, выход чистой **III** 15% (повидимому, *транс-транс*-изомер). Этерификацией неочищ. **III** получены два метиловых эфира: т. пл. 114—115° (**IV**) и 56—57° (**V**)—стереоизомеры. При исчерпывающем гидрировании **III** образуется субериновая к-та (**VI**). Строение **III** вытекает из спектроскопич. данных и некоторых хим. превращений: обработкой диметилового эфира **III** диэтиламином с последующим гидролизом разб. минер. к-той получен $CH_3OOCCH=CHCH=CHC(OH)=CHCOOCH_3$ (**VII**), который при действии конц. щелочи гидролизуется в соответствующую к-ту; при действии $HgSO_4$ и H_2SO_4 на **III** происходит ее гидратация с одновременным декарбоксилированием в $HOOCCH=CHCH=CHCOCH_3$ (**VIII**), которая обработкой гипоиодитом превращается в CHJ_3 и *транс-транс*-муконовую к-ту (**IX**). При изомеризации октадиин-2,6-диовой-1,8 к-ты (**X**) образуется также смесь стереоизомеров **III**, выход 60% (определен спектроскопически); выход чистого *транс-транс*-изомера 25%. При этерификации **III** удается получить только **IV**. Этот путь наилучший для препаративного получения **III**. Изомеризация **I** и **X** является р-цией 1-го порядка; константа скорости для **I** в 7 раз больше, чем для **X**. Изомеризация **X**, повидимому, протекает следующим образом: $\bar{O}OCC\equiv CCH_2CH_2C\equiv CO\bar{O} \rightleftarrows \bar{O}OCCH=C=CHCH_2C\equiv CCO\bar{O} \rightarrow \bar{O}OCCH=CHCH=CHC\equiv CCO\bar{O}$. Изомеризация **I** идет более сложно; промежуточными являются либо $HOOCCH=C=CHC\equiv CCH_2COOH$, либо $HOOCCH=C=CHCH=C=CHCOOH$ (по спектроскопич. данным). Декадиин-4,6-диовая-1,10 к-та (**XI**), полученная окислительной конденсацией пентин-4-овой к-ты (**XII**) (РЖХим, 1954, 46276), при кипячении с KOH образует декатетраен-2,4,6,8-диовую-1,10 к-ту (**XIII**). Последняя является составной частью антибиотика фумагиллина. При изомеризации декадиин-2,8-диовой-1,10 к-ты (**XIV**), синтезированной карбоксилированием октадиина-1,7 (**XV**), **XIII** не образовалась, была получена декадиин-3,7-диовая-1,10 к-та (**XVI**) с малым выходом. Отсутствие других соединений в продуктах изомеризации **XI** или **XIV** указывает на роль присоединения HO^- с последующим расщеплением в этих случаях. Наличие αβ-или βγ-ацетиленовых связей нежелательно, если в результате прототропной изомеризации необходимо получить полиеновую к-ту. 2,1 *г* **II**, 10 *г* NH_4Cl, 6 *г* Cu_2Cl_2 и 30 *мл* воды встряхивают в атмосфере O_2 до насыщения (охлаждение до 10°), обрабатывают 3 н. HCl, образующуюся суспензию экстрагируют эфиром, упаривают и получают **I**, выход колич., т. пл. 210° (разл., из воды). При гидрировании **I** над Pt образуется **VI**, выход 80%. Действием 5%-ной H_2SO_4 на **I** в CH_3OH (14 дней, 18°) получен метиловый эфир **I**, т. кип. 130°/1 *мм*, т. пл. 53°; диэтиловый эфир **I**, т. пл. 60° (из водн. сп.) получается с выходом 63% окислительной конденсацией эфира **II** или с выходом 80% из **I**. При нагревании 2 *г* **I** в 60 *мл* 10%-ного KOH (55°, 1 час) с последующим подкислением и обработкой CH_2N_2 1,26 *г* неочищ. к-ты получены 42 *мг* **V** и **IV** (разделены хроматографированием на Al_2O_3); аналогично из 4,0 *г* неочищ. к-ты получена **III**, выход 0,081 *г*, разлагается >150° (без плавления); при действии на **III** 10%-ной H_2SO_4 в CH_3OH (14 дней, ~20°) получен **IV**, выход 45%. При нагревании 2 *г* **X** с 6 *г* KOH в 50 *мл* воды (65°, 1,5 часа) образуется **III**, выход 1,8 *г*. Смешением 170 *мг* **IV**, 4 *мл* $CHCl_3$ и 0,2 *мл* диэтиламина (16 час.) и последующей обработкой 10 *мм* HCl (40 мин.) получен **VII**, выход 92 *мг*, т. пл. 126,5—128° (из водн. сп.). ИК-спектр (в CCl_4) 3465 (OH), 1720, 1705 (C=O), 1612 $см^{-1}$ (C=C). 320 *мг* **III** при нагревании с 10 *мг* $HgSO_4$ и 25 *мл* 2,5 н. H_2SO_4 (95°, 10 мин.) превращают в **VIII** (выход 177 *мг*, т. пл. 140—142°); 2,4-динитрофенилгидразон метилового эфира **VIII**, т. пл. 214—218°. При действии на **VIII** р-ра NaOH, KJ и NaOCl (20°) образуются CHJ_3, выход 66%, и **IX**, выход 40%. Аналогично **I** из 2,5 *г* **XII** получают **XI**, выход 1,65 *г*, т. разл. >220°; при гидрировании **XI** превращается количественно в себациновую к-ту (**XVII**); обработкой **XI** 9%-ным р-ром H_2SO_4 в CH_3OH (14 дней) получен диметиловый эфир **XI**, выход 63%, т. пл. 36°. При кипячении 600 *мг* **XI** (3 часа) с 20 *мл* 10%-ного KOH получается 320 *мг* **XIII**, которую трудно выделить в чистом виде; неочищ. **XIII** нагревают с 5,5 *мл* $SOCl_2$ 1 час., дихлорид обрабатывают CH_3OH и получают диметиловый эфир **XIII**, выход (после возгонки при 150°/0,02 *мм* и перекристаллизации) 110 *мг*, т. пл. 209—212° (из циклогексанола). Из **XV**, C_2H_5MgBr и CO_2 синтезируют **XIV**, выход 67%, т. пл. 159—161° (из CH_3NO_2); метиловый эфир **XIV**, т. пл. 35,5—36,5° (из петр. эф.). При гидрировании **XIV** образуется **XVII**. Кипячением с 20 *мл* 15%-ного KOH (20 мин.) 500 *мг* **XIV** изомеризуют в **XVI**, выход 49 *мг*, т. пл. 170—183° (разл., из CH_3NO_2); диметиловый эфир, т. пл. 40,5—41°. Приведены максимумы поглощения, **I**, **III**, **VII**, **VIII**, **XI**, **XIV**. Ф. С.

54338. **Синтез пластификаторов. I. Синтез 2-этилгексилового спирта конденсацией бутилового спирта. К о б а я с и, Ф у к у д а, М и д з у т а н и** (可塑剤合成に關する研究・第1報・ブタノールの縮合による3-エチルヘキサノールの合成・(その 1)・小林力夫，福田雄三，水谷久一)，工業化學雑誌，Когёкагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 1, 22—25 (япон.)

2-этилгексиловый спирт (**I**) получают конденсацией C_4H_9OH в автоклаве при 250—310° в присутствии Na в смеси с Al, Zn, Cu, Mg и т. п. Продукт р-ции состоит из **I**, масляной к-ты, спирта C_{12}, алифатич. к-ты C_8, сложных эфиров и других в-в. Наилучшей добавкой к Na, повышающей выход **I**, является Al, в то время как Cu ускоряет образование продуктов с более высоким мол. весом.

Chem. Abstrs., 1954, **48**, № 13, 7536. K. Inouye.

54339. **Производные пентаэритрита. I. Получение монометилового эфира пентаэритрита. И с с и д о р и д е с, М а т а р** (Pentaerythritol derivatives. I. The preparation of pentaerythritol monomethyl ether. I s s i d o r i d e s C. H., M a t a r A. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6382—6383 (англ.)

Описан синтез $CH_3OCH_2C(CH_2OH)_3$ (I) действием CH_3OH на 3,3-диоксиметилоксациклобутан (II) в присутствии H_2SO_4. 13 *г* KOH в 190 *мл* абс. спирта прибавляют к р-ру 39,8 *г* $BrCH_2C(CH_2OH)_3$ в 160 *мл* спирта, смесь перемешивают 2 часа (~20°), кипятят 5 мин., фильтруют и нейтрализуют CH_3COOH, получают 16,5 *г* II, т. кип. 135—138°/1—2 *мм*, и $CH_2 = C(CH_2OH)_2$ (III), выход (неочищ.) 4 *г*, т. кип. 93—95°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4731, d_4^{27} 1,077. III с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина дает диацетат III, выход 90%, т. кип. 85—87°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4335, d_4^{28} 1,072. 29 *г* $SOCl_2$ в 20 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют (2 часа, 0°) при перемешивании к р-ру 8,8 *г* III в 15 *мл* сухого пиридина и 10 *мл* $CHCl_3$, смесь кипятят 2 часа, выход 2-метилен-1,3-дихлорпропана 3,2 *г*, $n^{28}D$ 1,4720, d_4^{27} 1,178. 22 *г* II в 60 *мл* CH_3OH прибавляют к-ру 0,25 *мл* конц. H_2SO_4 в 60 *мл* CH_3OH, через 48 час. смесь нейтрализуют $NaHCO_3$, охлаждают, фильтруют и упаривают в вакууме, сухой остаток экстрагируют 100 *мл* эфира в аппарате Сокслета, получают I, выход 82%, т. пл. 72—73° (из хлф. + этилацетата, 3 : 2); триацетат I, т. кип. 117—119°/1 *мм*, $n^{28}D$ 1,4408, d_4^{28} 1,119. I с $(C_6H_5)_3CCl$ дает тритритиловый эфир I, выход 60%, т. пл. 219—220° (из ацетона). Е. Ц.

54340. Окисление 2-этилгексаналя в жидкой фазе. Кудо (2エチルヘキサナールの液相酸化について・工藤士郎）,工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 11, 857—859 (япон.)

2-этилгексаналь окисляли O_2 при различных т-рах (от —11° до 70°) в течение 2—6 час. в присутствии различных кол-в (0,2—1,5%) Mn- или Co-солей 2-этилгексановой к-ты (I к-та). При т-ре <0° выход I 84—95%. В качестве побочных продуктов образуются некоторые $C_{(7)}$-кетоны, вторичные спирты и углеводороды.

Chem. Abstrs, 1956, № 1, 168; Katsuya Inouye.

54341. Альдегиды жирного ряда. I. Получение в чистом виде и полимеризация. Кауфман, Киршнек (Zur Kenntnis der Fettaldehyde I: Reindarstellung und Polymerisation. Kaufmann H. P., Kirschnek H.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 12, 847—851 (нем.)

Описано получение альдегидов жирного ряда и их полимеризация. Модельным в-вом избран стеариновый альдегид (I), полученный восстановлением хлорангидрида стеариновой к-ты в кипящем ксилоле над $Pd/BaSO_4$; I выделяют в виде бисульфитного соединения, обрабатывают 20%-ной H_2SO_4, растворяют в эфире, промывают и отгоняют эфир, остаток при охлаждении затвердевает, т. пл. ~50°; при хранении т. пл. ~60°. Разделение полученного продукта проводят обработкой его уксуснокислого спирт. р-ра насыщ. спиртовым р-ром хлоргидрата N-триметилглицингидразида. В результате р-ции с I получают гидразон (II) состава $Cl^-(CH_3)_3N^+ CH_2CONHN = CH(CH_2)_{16}CH_3$. При обработке водно-спирт. р-ра II CCl_4 или C_6H_6 получают тример I — 2,4,6-тригептадецил-1,3,5-триоксан (III), т. пл. 79,5°, что доказано получением I, т. пл. 38—39°, при перегонке III в присутствии $ZnCl_2$, а также сравнением ИК-спектров паральдегида и тримеров энантового и лауринового (IV) альдегидов. Действием 15%-ной HCl на II в течение 2 час. при ~20° получают масло, перегонкой которого при 1 *мм* получают I; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 105°. IV при стоянии переходит из жидкого мономера в кристаллич. тример IV — 2,4,6-триундецил-1,3,5-триоксан, т. пл. 57°. Олеиновый и элаидиловый альдегиды полимеризуются при длительном хранении или в присутствии HCl с образованием *цис*- и *транс*-изомеров. Скорость полимеризации зависит от конц-ии ионов H^+ или OH^- и от т-ры. А. М.

54342. Альдегиды жирного ряда. II. Получение из амидов с помощью алюмогидрида лития. Кауфман, Киршнек (Zur Kenntnis der Fettaldehyde. II. Darstellung aus Amiden mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid. Kaufmann H. P., Kirschnek H.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 12, 851—854 (нем.)

Предложен метод получения алифатич. альдегидов (стеаринового (I), олеинового (II) и элаидинового (III)) восстановлением N-арилзамещ. амидов к-т с помощью $LiAlH_4$. Исходные N-ариламиды — N-стеарилкарбазол, т. пл. 91°, N-стеарилфенотиазин (IV), т. пл. 86°, N-стеарилдифениламин, т. пл. 71°, N-олеилкарбазол, т. пл. 41°, и N-элаидилкарбазол, т. пл. 72°, приготовляют нагреванием хлорангидридов к-т с карбазолом, фенотиазином и дифениламином в кипящем ксилоле. Поскольку течение р-ции восстановления сильно зависит от растворимости N-ариламидов, рекомендуется применять более растворимые фенотиазиновые производные. Выход альдегидов >90%. Предложен механизм р-ции восстановления, основанный на теории резонанса. Описан метод колич. определения альдегидов путем восстановления их до спиртов действием $LiAlH_4$ с последующим оттитровыванием избытка $LiAlH_4$ иодом. 2,5 ммоля $LiAlH_4$ в эфире добавляли при охлаждении к 10 ммолей сухого IV в 30 *мл* тетрагидрофурана, встряхивали 3 часа при 0°, прибавляли немного этилацетата, затем 100 *мл* разб. HCl и 50 *мл* эфира (при 0°) и тотчас нейтрализовали. Эфир. р-р упаривали в вакууме, из остатка экстрагировали холодным петр. эфиром I, выход 92%; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 105° (из сп.-лед. CH_3COOH). Аналогично получают II, ДНФ, т. пл. 68°, и III, ДНФ, т. пл. 89°. При восстановлении хлорангидрида стеариновой к-ты (V) над $Pd/BaSO_4$ в присутствии тиохинантрена образуется I с хорошим выходом, однако происходит и частичная полимеризация. Ненасыщ. альдегиды в этих условиях (140°, 2,5 часа) претерпевают на ~30% *цис-транс*-изомеризацию. При восстановлении V с помощью LiH образуется лишь незначительное кол-во I. Нитрил стеариновой кислоты в присутствии $LiAlH_4$ (—60°, 48 час.) дает I с выходом 25%. А. Ф.

54343. Новый метод синтеза полиеновых кетонов с сопряженными двойными связями. Самохвалов Гл. И., Миропольская М. А., Преображенский Н. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 1, 103—104

Конденсацией 6-метилгептенона-2 с C_2H_2 в присутствии Na в жидком NH_3 получен 3,7-диметилоктаен-6-ин-1-ол-3 (I), выход 74%, т. кип. 83—84°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4622, d_4^{20} 0,8861. I при р-ции с дикетеном под влиянием каталитич. кол-ва Na дает эфир I и ацетоуксусной к-ты, выход 72%, т. кип. 93—94°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665, d_4^{20} 0,9879; последний при нагревании в токе N_2 при 160—170° в течение 3 час. претерпевает внутримолекулярную перегруппировку с выделением CO_2 и образованием псевдоионона (II), выход 61%, т. кип. 90—92°/0,1 *мм*, $\lambda_{макс}$ 290 *мμ*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 134—136°. При разделении смеси изомеров обнаружено, что в результате пиролиза практически образуется только один геометрич. изомер (IIa); ДФГ, т. пл. 147,5—148°, и следы (IIб); ДФГ, т. пл. 119°. Е. Ц.

54344. Синтез пропионовой кислоты из этилена, окиси углерода и воды. Бхаттачария, Саурираджан (Synthesis of propionic acid from ethylene, carbon monoxide and water in the vapour phase. Bhattacharyya S. K., Sourirajan S.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 9, 609—618 (англ.)

Изучались условия каталитич. синтеза C_2H_5COOH (I) из C_2H_4, CO и H_2O при высоких давлениях в паровой фазе статич. методом. Наилучший выход I (считая

на C_2H_4) 13,3% достигается при р-ции (3 часа, 180°, давл. 316 *ат*) с катализатором (К)Co : Fe : ThO_2 : MgO: :кизельгур (30 : 1 : 2 : 2 : 65). Выход I зависит от соотношения C_2H_4 : CO (оптимально 1 : 1) и не зависит от кол-ва H_2O. В качестве носителей применялись также силикагель и пемза. Для приготовления К носитель пропитывают насыщ. р-ром нитратов ингредиентов, высушивают при 110°, измельчают, прокаливают 6 час. в кварцевой трубке при 400° в токе воздуха. 25 *мл* К загружают в реакционную бомбу, восстанавливают в токе H_2 (12 час., 300°). После опыта регенерируют К нагреванием (12 час., 300°) в токе O_2, затем в токе H_2 (12 час., 300°). В бомбу загружают К, воду, смесь газов, подвергают сжатию, затем медленно нагревают, после окончания опыта газы при т-ре опыта пропускают через змеевик, охлажд. ледяной водой, образуются C_nH_{2n+2} (n = 1,5 — 1,8), жидкие ненасыщ. углеводороды (в результате полимеризации C_2H_4), т. кип. 70—200°, остаток перегоняют в вакууме, получают I (колич. определение титрованием, идентификация по т-ре плавления *n*-фенилфенацильного производного и по анализу Ag-соли); CH_3CH_2CHO определяют с нитропруссидом Na и KOH, количественно — бисульфитным методом, спирты (ничтожно мало) — с фталевым ангидридом. Изучена зависимость K_p от т-ры и от давления. Приведены таблицы состава продуктов р-ции в зависимости от конц-ии Co в катализаторе, продолжительности опыта, влияния промоторов, носителя, объема воды, соотношения C_2H_4 : CO, т-ры, давления.

Е. А.

54345. Дегидратация с помощью хлорангидридов ароматических сульфокислот в пиридине. Удобный метод получения эфиров. **Брустер, Чотти** (Dehydrations with aromatic sulfonyl halides in pyridine. A convenient method for the preparation of esters. **Brewster James H., Ciotti C. J., Jr**), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6214—6215 (англ.)

Описан новый метод синтеза сложных эфиров (СЭ) взаимодействием карбоновых к-т со спиртами или фенолами в присутствии $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (I) или $C_6H_5SO_2Cl$ (II) в пиридине. I и II использованы также для синтеза ангидридов и амидов. 1 моль к-ты растворяют в 20—50 ч. пиридина, добавляют 2 моля I или II, р-р охлаждают и смешивают с 1 молем спирта (или фенола), через 1 час р-р выливают в 3—4 объема воды со льдом, получают соответствующий СЭ. Получены СЭ (приведена к-та, спирты или фенолы, выход СЭ в %, т. пл. в °С): C_6H_5COOH, резорцин, 89, 116—117; CH_3COOH, холестерин, 88, 113—114; 4-$NO_2C_6H_4COOH$, CH_3OH, 92, 95—96; C_2H_5OH, 90, 56—57; 2-C_3H_7OH, 96, 109—110; *трет*-C_4H_9OH, 85, 115—116; фурфуриловый спирт, 90, 75—76; $C_6H_5CH_2OH$, 96, 84—85; $(C_6H_5)_2CHOH$, 90, 130—131; бензоин, 90, 122—123; C_6H_5OH, 78, 127—128; 2-нафтол, 88, 166—167; 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COOH$, CH_3OH, 90, 107—108; 2-C_3H_7OH, 90, 120—121; *трет*-C_4H_9OH, 92, 140—141; $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)_2$, 78, 109—110; $C_6H_{11}OH$ (*цикло*), 82, 111—112; *l*-ментол, 89, 153—154; *d*-борнеол, 85, 154—155; $C_6H_5CH(OH)$-CH_3, 88, 95—96; $C_6H_5CH \equiv CHCH_2OH$, 90, 120—121; додеканол-1, 82, 59—60. 0,05 моля II прибавляют при перемешивании к 0,1 моля C_6H_5COOH в 20 *мл* пиридина, через 5 мин. р-р выливают в смесь 50 *г* льда и 100 *мл* воды, выпадает $(C_6H_5CO)_2O$, выход 97%. 0,05 моля анилина прибавляют к р-ру 0,05 моля II и 0,1 моля C_6H_5COOH в 20 *мл* пиридина, смесь охлаждают и обрабатывают р-ром 10 *г* NaOH и 5 *г* $NaHSO_3$ в 200 *мл* воды, выход бензанилида 94%, т. пл. 160,5—161°. Аналогично получен ацетанилид, выход 49%, т. пл. 110—111°, и 2-фуро-*n*-толуидид, выход 90%, т. пл. 107°.

Е. Ц.

54346. Этерификация уксусного ангидрида этиловым спиртом. VI. Скорость реакции в присутствии оснований типа ацетата натрия и пиридина. **Тарама, Кубота** (無水酢酸とアルコールのエステル化反應に關する研究. 第 6 報・酢酸ソータ，ピリジン等鹽基の存在する場合の反應速度・ 多羅間公雄, 久保田利秋), 日本化學雜誌. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 51—54 (япон).

CH_3COONa, C_2H_5ONa, NaOH и пиридин катализируют р-цию между $(CH_3CO)_2O$ и C_2H_5OH. Показано, что в случае CH_3COONa, C_2H_5ONa и NaOH р-цию катализирует ион CH_3COO^-. Сообщение V см. РЖХим 1956, 35753. Chem. Abstrs, 1955, 8798e.

T. Katsurai.

54347. Этерификация уксусного ангидрида этиловым спиртом. VII. Устойчивость комплекса уксусного ангидрида со спиртом. **Тарама, Теранисп, Кубота** (無水酢酸とアルコールのエステル化反應に關する研研・第 7 報. 無水酢酸とアルコールの複合物の安定性について・ 多羅間公雄， 寺西士一郎， 久保田利秋)，日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 2, 192—196 (япон.)

Определены точки замерзания $(CH_3CO)_2O$, C_2H_5OH и их смесей в C_6H_{12}, CCl_4, C_6H_6, $C_6H_5NO_2$ и диоксане. Результатами подтверждается, что $(CH_3CO)_2O$ и C_2H_5-OH образуют соединение в мол. соотношении 1 : 1. Chem. Abstrs, 1955, 8798e.

T. Katsurai.

54348. Получение новых пластификаторов. VIII. Получение сложных эфиров аллилового спирта и их пластифицирующие свойства. **Сайто, Имото** (新しい可塑剤の合成. 第8報・アリルアルコールエステルの合成とその可塑剤としての性 能について. 齊藤眞澄, 井本稔)，高分子化學， Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 93, 19—23 (япон.)

Обычными методами получены эфиры аллилового спирта и каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, малоновой, янтарной, малеиновой и адипиновой к-т и изучены их свойства как пластификаторов поливинилхлорида. Результаты даны в виде таблиц. Chem. Abstrs., 1954, 48, № 16, 9744.

T. Katsurai.

54349. Получение некоторых алкилфумаровых кислот и ангидридов алкилмалеиновых кислот. **Вон, Андерсен** (The preparation of some alkyl fumaric acids and maleic anhydrides. **Vaughan Wyman R., Andersen Kathryn S.**), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6702—6703 (англ.)

Алкилированием 1 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ 1,11 моля галоидного алкила (I) в присутствии C_2H_5ONa (из 1 моля Na и 666 *мл* сп.) получены этиловые эфиры 2-алкилацетоуксусных к-т (II) (приведены I, время нагревания в часах, выход II в %, т. кип. II в °С при 25 *мм* и $n^{25}D$): C_5H_9Br (*цикло*), 17, 63,5, 139, 1,4533; $C_6H_{11}CH_2J$ (*цикло*), 21, 55,4, 166, 1,4588; $C_6H_{11}CH_2CH_2Br$ (*цикло*), 48, 54,5, 175, 1,4587. 0,5 моля II бромированием (Anschütz R., Liebigs Ann. Chem., 1918, **461**, 155) (кипение 4,5—5 час. в 150 *мл* абс. эф., обработка 500 *мл* воды) и последующей перегруппировкой в присутствии KOH (обработка эфирного слоя 135 *г* KOH в 150 *мл* сп., перемешивание, охлаждение до 0—5°) превращены в соответствующие алкилфумаровые к-ты (III) (приведены алкил, выход III в %, т. пл. в °С (из водн. сп.)): C_5H_9 (*цикло*), 36,9 230,5—231,5; $C_6H_{11}CH_2$ (*цикло*), 28,7, 204,5—206; $C_6H_{11}CH_2CH_2$ (*цикло*), 27,7, 224—224,5; $C_6H_5CH_2CH_2$, 13,7, 198,5—200. III взаимодействием с P_2O_5 (Tanatar S., Liebigs Ann. Chem., 1892, **268**, 255) превращены в ангидриды алкилмалеиновых к-т (приведены алкил, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): *н*-C_4H_9, 77,9, 135/30, 1,4654; *изо*-C_4H_9, 45,5, 134/30, 1,4642; C_5H_9 (*цикло*), 84,3, 95/0,7, 1,5002; $C_6H_{11}CH_2$ (*цикло*), 41,2, 127/1,7, 1,4980; (*цикло*) $C_6H_{11}CH_2CH_2$, 29, 139/1,6, 1,4647.

Е. Ц.

54350. О некоторых новых полиендикетонах и полиендикетокарбоновых кислотах. Пикте, Каррер (Über einige neue Polyen-diketone und Polyendiketo-carbonsäuren. Pictet S., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 6, 1720—1725 (нем.)

Конденсацией $(CH_3CO)_2$ (**I**) с метиловым эфиром моноальдегидфумаровой (**II**) и монометиловым эфиром моноальдегидмуконовой (**III**) к-т получены эфиры полиендикарбоновых к-т общей ф-лы $CH_3OOC(CH=CH)_n$-$COCOCH_3$ (**IV**) и $CH_3OOC(CH=CH)_nCOCO(CH=CH)_mCOOCH_3$ (**V**), сравнены их УФ-спектры. Конденсацией октадиен-3,5-диона-2,7 (**VI**) с коричным альдегидом (**VII**), фенилпентадиеналем (**VIII**) или фенилгептатриеналем (**IX**) получен ряд полиендикетонов ф-лы $C_6H_5(CH=CH)_nCOCH=CHCH=CHCOR$ (**X**), где $n=2$, $R=CH_3$ (**Xa**); $n=2$, $R=(CH=CH)_2C_6H_5$ (**Xб**); $n=3$, $R=CH_3$ (**Xв**); $n=3$, $R=(CH=CH)_3C_6H_5$ (**Xг**); $n=4$, $R=CH_3$ (**Xд**); $n=4$, $R=(CH=CH)_4C_6H_5$ (**Xе**). Сравнены УФ-спектры **X**. К р-ру 2,2 *г* **II** в 20 *мл* абс. спирта прибавляли 1,4 *г* **I** и спирт. р-р пиперидинацетата (**XI**) (из 5 капель пиперидина), нагревали 2 часа до кипения, затем охлаждали до —5°, смесь обрабатывали горячим спиртом, в осадке (**Va**) ($n=3$, $m=2$), т. пл. 193°; из спирт. р-ра выделено 0,054 *г* (**IVa**) ($n=2$), т. пл. 130,5° (из сп. и хлф.+сп.). Из 2,04 *г* **III**, 1,5 *г* **I** и **XI** (5 дней, ~20°) получена смесь, которую обработали 30 *мл* $CHCl_3$, осадок 0,31 *г* (**Vб**) ($n=3$, $m=3$), т. пл. 229° (из целлосольва); из хлороформного р-ра спиртом осаждали (**IVб**) ($n=3$), выход 1,32 *г*, т. пл. 144° (из хлф.-сп.). К 95 *мг* **IVa** в 20 *мл* спирта прибавляли спирт. р-р 85 *мг* **III** и немного **XI**, смесь нагревали 2 часа и оставляли при —5°, выход (**Vв**) ($n=3$, $m=2$) 35 *мг*, т. пл. 213° (из хлф.-сп.). Из 0,5 *г* **VI**, 1,1 *г* **VII** в 25 *мл* спирта и **XI** (2,5 часа кипения) получен **Xa**, выход 0,23 *г*, т. пл. 119° (из сп.), и **Xб**, выход 0,156 *г*, т. пл. 197° (из хлф.+сп.). Из 1,15 *г* **VIII** в 40 *мл* спирта, 0,5 *г* октадиендиона и **XI** (2,5 часа кипения) получают **Xв**, выход 0,148 *г*, т. пл. 125,5° (из сп.), и **Xг**, выход 0,023 *г*, т. пл 225° (из хлф.). Аналогично из 1,34 *г* **IX**, 0,47 *г* октадиендиона и **XI** получают **Xд**, выход 0,438 *г*, т. пл. 142° (из хлф.+сп.), и **Xе**, выход 0,443 *г*, т. пл. 249° (из пиперидина). Г. Г.

54351. Исследование ω-циклических жирных кислот. I. Синтезы некоторых моноэфиров ариламидов брассиловой и азелаиновой кислот. Фудзита, Хиросэ, Эгами, Сиодзи, Вакэ, Накамура (オメガ環狀脂肪酸の合成研究・第1報・藤田穆，廣瀬良男，江上澄郎，鹽地薫,和氣義員，中村忠義)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 2, 119—121 (япон.; рез. англ.)

Окисляют этиловый эфир эруковой к-ты в ацетоне $KMnO_4$ и полученную органич. к-ту переводят в $HOOC(CH_2)_{11}COOC_2H_5$ (**I**), т. пл. 42—43°, свободная к-та, т. пл. 111—112° Аналогично из смеси этиловых эфиров олеиновой и линолевой к-т получен $HOOC(CH_2)_7COOC_2H_5$ (**II**), т. пл. 26°. Из **I** действием $SOCl_2$ получен $ClCO$-$(CH_2)_{11}COOC_2H_5$, т кип. 133—138°/1,5 *мм*, превращенный в $NH_2CO(CH_2)_{11}COOC_2H_5$ (**III**). т. пл. 78—79°. Аналогично из **II** синтезирован $NH_2CO(CH_2)_7COOC_2H_5$ (**IV**), т. пл. 72—73°. Получены следующие N-арилпроизводные **III** (указаны арильные радикалы и т. пл. в °С): n-$NH_2SO_2C_6H_4$, 163—164; n-$CH_3CONHSO_2C_6H_4$, 104—106; $[n$-$C_2H_5OOC(CH_2)_{11}CONHC_6H_4]_2SO_2$, 115—116 и **IV** (те же показатели): n-$(n$-$O_2NC_6H_4S)C_6H_4$, 122; n-$(n$-$O_2NC_6H_4SO_2)$-C_6H_4, 90—91.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 1565. K. Kitsuta.

54352. Исследование ω-циклических жирных кислот. II. Синтезы некоторых моноариламидов брассиловой кислоты и ω-замещенных ундекановых кислот. Фудзита, Хиросэ, Фурукава, Кубо, Сасаки, Омори, Накасима, Футигами, Куроки (オメガ環狀脂肪酸の合成研究. 第2報. 藤田穆，廣瀬良男，古川正也，窪茂，佐々木義郎，大森重德，中島哲郎，淵上財祺，黑木和子)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 371—374 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы ω-арилпроизводные ундекановой к-ты и моноариламиды брассиловой к-ты. Этиловый эфир n-(n-нитрофенилтио)-анилида брассиловой к-ты (**I**) получен из 4-нитро-4′-аминодифенилсульфида, т. пл. 100°. **I** окислен 30%-ной H_2O_2 до соответствующего сульфона, т. пл. 119°. Действием анилина на ω-бромундекановую к-ту (**II**) (140°, 3 часа) получена ω-анилиноундекановая к-та, т. кип. 240—245° / 1 *мм*, т. пл. 46—47°. При действии **II** на n-$NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ получена n-$NH_2SO_2C_6H_4NH$-$(CH_2)_{10}COOH$, т. пл. 127—128°. Из этилового эфира **II** (**III**) и *о*-нитрофенола получен этиловый эфир ω-(*о*-нитрофенокси)-ундекановой к-ты, т. кип. 198—208° / 0,35 *мм*, т. пл. 36°, к-та, т. пл. 33°. **III** и n-нитрофенол дали этиловый эфир ω-(n-нитрофенокси)-ундекановой к-ты, т. кип. 213° / 0,35 *мм*, 216—218° / 0,45 *мм*, т. пл. 66—68°, к-та, т. пл. 84°. Из ацетамидотиофенола и **III** получен этиловый эфир ω-(n-ацетамидофенилтио)-ундекановой к-ты (**IV**), выход 38%, т. пл. 82—83°, к-та, т. пл. 113—114°. Окислением 30%-ной H_2O_2 **IV** превращен в этиловый эфир ω-(n-ацетамидобензолсульфонил)-ундекановой к-ты, т. пл. 74—76°, к-та, т. пл. 136—137°. Этиловый эфир ω-меркаптоундекановой к-ты синтезирован из **III**, т. кип. 123—126° / 0,3 *мм*. Получена ω-меркаптоундекановая к-та (в подлиннике ω-(n-меркаптофенил)-ундекановая), т. пл. 19—20°. Некоторые из синтезированных соединений активны против вирусной инфекции, но бактерицидное действие их незначительно. Л. К.

54353. Растворимые эфиры тринитрата пентаэритрита. Каннон (Soluble ester derivatives of pentaerythritol trinitrate. Cannon William N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6369—6370 (англ.)

Взаимодействием $HOCH_2C(CH_2ONO_2)_3$ (**I**) с ангидридами к-т получены эфиры общей ф-лы $RCOOCH_2C$-$(CH_2ONO_2)_3$ (**II**). Na-соли **II** при внутривенном введении оказывают гипотенсивное действие (на собаках). 25 *г* **I**, 16 *г* янтарного ангидрида и 150 *мл* сухого ацетона нагревают 8 час., р-ритель удаляют, остаток растворяют в водн. $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром и подкисляют конц. HCl, выпадает **II**, $R=(CH_2)_2COOH$, выход 83,5%, т. пл. 92—92,5° (из сп.). Аналогично получены другие **II** (приведены R, выход в %, т. пл. в °С): 2-$HOOCC_6H_4$, 35, 125—125,5; $HOOC(CH_2)_3$ 85,5, 87—88; $HOOCCH_2(CH_3)_2CCH_2$, 27,1, 71,5—72 (из $н$-C_3H_7OH). **I** с метилянтарным ангидридом дает масло, повидимому, смесь α- и β-изомерных **II**. Na-соли **II** получены обработкой **II** р-ром $NaHCO_3$, упариванием смеси и переосаждением остатка из спирта эфиром. Е. Ц.

54354. Синтез амилдиметиламина из диметиламина, бутилена и карбонила железа. Утида, Бандо (ジメチルアミン， n-ブチレンおよび鉄カルボニルよりジメチルn-アミルアミンの合成. 内田熈，阪東憲一郎)，工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1954, **57**. № 12, 941—943 (япон.)

Изучалась и обсуждалась р-ция Реппе. 1 моль бутилена, 1,1 моля $(CH_3)_2NH$ и 0,48 моля $Fe(CO)_5$ обрабатывают в автоклаве окисью углерода (80—180°, 7—8 час., начальное давление CO до 4 *кг/см*²); определены кол-ва образующихся $C_5H_{11}N(CH_3)_2$ (**I**), CO_2, H_2, CO и др. Образование **I** имеет место и без CO; CO в р-ции расходуется на образование $Fe(CO)_5$ из $Fe(CO)_4H_2$ и формиата Fe.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 790. Katsuya Inoya.

54355. **К изучению 2-окси-3,4-диаминопентана. Часть II. Конкурирующее 1,2- и 1,3-перемещение ацильной группы.** Г р о б, В а г н е р (Die konkurrierende 1,2- und 1,3-Acylwanderung. Zur Kenntnis des 2-Oxy-3,4-diamino-pentans. II. Teil. G r o b C. A., W a g n e r C.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1699—1707 (нем.; рез. англ.)

Исследованы обратимые 1,2- и 1,3-перемещения ацильной группы в производных 2-окси-3,4-диаминопентана (синтез см. часть I, РЖХим, 1956, 39491), происходящие с сохранением конфигурации углеродного скелета. При гидрировании 2-ацетокси-3-нитро-4-ацетиламинопентана (I) промежуточно образующийся 2-ацетокси-3-амино-4-ацетиламинопентан превращается в 2-окси-3,4-*бис*ацетиламинопентан (II). При стоянии 2-окси-3-нитро-4-ацетиламинопентана (III) в диоксане, насыщ. HCl, образуется хлоргидрат 2-ацетокси-3-нитро-4-аминопентана (IV). В щел. среде **IV** снова превращается в **III**. Гидрирование полученного из **IV** 2-ацетокси-3-нитро-4-бензоиламинопентана (**V**) приводит к 2-окси-3-ацетиламино-4-бензоиламинопентану (**VI**), ацетилированием которого получают 2-ацетокси-3-ацетиламино-4-бензоиламинопентан (**VII**). В кислой среде II превращается в хлоргидрат 2-ацетокси-3-амино-4-ацетиламинопентана (**VIII**); ацетилированием **VIII** получают 2-ацетокси-3,4-*бис*ацетиламинопентан (**IX**). **VIII** при подщелачивании переходит в **II**. При повышенной т-ре в кислой среде перемещение ацильной группы в **II** от N к O происходит с изменением конфигурации. 2-окси-3-бензоиламино-4-ацетиламинопентан (X) в кислой среде превращается в хлоргидрат 2-ацетокси-3-бензоиламино-4-аминопентана (**XI**), при подщелачивании **XI** дает **X**; ацетилированием **XI** получают 2-ацетокси-3-бензоиламино-4-ацетиламинопентан (**XII**). Таким образом, в случае конкуренции миграции ацильных групп в положения 1,2- или 1,3, мигрирует более электрофильная ацильная группа (1,3-миграция в **X**); в случае одинаковых ацильных групп происходит только 1,2-миграция (**II**→ **VIII**). 1,0 *г* **I** в 15 *мл* CH_3OH гидрирует над ~1 *г* скелетного Ni при 30—35° (обычное давление). Выпариванием фильтрата получают **II**, выход (неочищ.) 88%, т. пл. 212—214° (из ацетона). 0,90 *г* **III** растворяют в 90 *мл* кипящего абс. диоксана, в горячий р-р пропускают 4,4 *г* сухого HCl. Через 2 дня (20°) выпаривают в вакууме при 40°, растворяют в CH_3OH, эфиром осаждают **IV**, выход (неочищ.) 82,5%, т. разл. 137—140°. К 100 *мг* **IV** в 10 *мл* воды прибавляют 0,5 н. $KHCO_3$ до pH 7,5 — 8, выпаривают в вакууме при 30—40°, экстрагируют $CHCl_3$, из экстракта аналогично предыдущему выделяют **III**, т. пл. 204—206°. К суспензии 300 *мг* **IV** в 10 *мл* абс. C_6H_6 и 186 *мг* C_6H_5COCl прибавляют 5 *мл* абс. пиридина. Через ~12 час. (20°) выделяют **V**, выход 43,5%, т. пл. 151—152° (из CH_3OH). 100 *мг* **V** гидрируют аналогично **I** (при 20—25°), выделяют **VI**, выход (неочищ.) 95%, т. пл. 213—214° (ацетон + эф.). 40 *мг* **VI** кипятят 15 мин. с избытком $(CH_3CO)_2O$, повторно выпаривают в вакууме, добавляя CH_3OH, получают **VII**, т. пл. 201—202° (из ацетона + эф.). 1,42 *г* **II** растворяют в 550 *мл* ацетона и прибавляют 1 *мл* конц. HCl (к-ты) (охлаждение). Через 24 часа концентрируют в вакууме до объема 250 *мл*, выпадает **VIII**, выход (неочищ.) 78,5%, т. пл. 147—150° (CH_3OH + эф.). 100 *мл* **VIII** растворяют в небольшом кол-ве воды, подщелачивают 4,7 *мл* 0,1 н. NaOH, выпаривают и извлекают **II**. 100 *мг* **VIII** кипятят 30 мин. с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 120 *мг* безводн. CH_3COOK, выпаривают в вакууме, экстрагируют ацетоном, выделяют **IX**, т. пл. 217—218° (возгонка в глубоком вакууме при ~180°). 1 *г* **II** частично растворяют в 50 *мл* абс. диоксана (нагревание), пропускают 7,2 *г* сухого HCl (газа), суспензию кипятят 3 часа, выпаривают в вакууме до сиропообразного состояния, осаждают ацетоном хлоргидрат с т.пл. 160° (гигроскопичен). К сиропу, полученному, как описано выше, прибавляют 15 *мл* абс. пиридина и 0,75 *мл* C_6H_5COCl. Через 15 час. (20°) обрабатывают $CHCl_3$, продукт (244 *мг*) хроматографируют на Al_2O_3, выделяют 240 *мг* (неочищ.) в-ва с т. пл. 180—181° (многократно из бзл.). К 250 *мг* **X** в 70 *мл* ацетона прибавляют 0,098 *мл* конц. HCl (к-ты), через 2 недели выпаривают в вакууме до 1/4 объема, через 7 недель выпадает **XI**, выход (неочищ.) 62%, т. пл. 202—203° (из CH_3OH + эф.). Водн. р-р 21 *мг* **XI** подщелачивают 0,7 *мл* 0,1 н. NaOH, выпаривают в вакууме, обрабатывают $CHCl_3$, из экстракта выделяют 18 *мг* **X**. 93 *мг* **XI**, избыток $(CH_3CO)_2O$ и 120 *мг* CH_3COOK кипятят 1 час, выпаривают, обрабатывают $CHCl_3$. Из экстракта выделяют **XII**, т. пл. 191—192° (из ацетона). Все т-ры плавления исправлены. Е. К.

54356. **О превращениях нейрина.** Н и м е р, К о л е р (Über Umwandlungen des Neurins. N i e m e r H e l m u t, K o h l e r A n t o n), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1954, **296**, № 5—6, 204—207(нем.)

Установлено строение динейрина (I) — димера нейрина, образующегося при нагревании последнего с сильными к-тами ($HClO_4$, H_2SO_4). Окисление **I** хромовой к-той показало наличие одной боковой CH_3-группы и на этом основании катиону **I** придается структура $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2C(CH_3) = CH\overset{+}{N}(CH_3)_3$. Для сравнения с **I** синтезирован хлористый 1,4-*бис*-триметиламмонийбутен-2 (**II** — основание), который по свойствам отличается от **I**. К р-ру 0,5 *г* бромистого нейрина в 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 1 *мл* 80%-ной $HClO_4$ и нагревают. По охлаждении выделяется перхлорат **I** (**III**), т. разл. 317° (из CH_3COOH). К 0,5 *г* **III** в 25 *мл* CH_3COOH прибавляют большой избыток Br_2, кипятят 4 часа и осаждают эфиром перхлорат дибромнейрина $C_{10}H_{24}N_2Br_2(ClO_4)_2$, т. пл. 180° (из CH_3COOH). В кипящий р-р 1,4-дихлорбутена-2 в спирте пропускают 5 час. эквивалентное кол-во $(CH_3)_3N$, оставляют на 12 час., хлорид **II**, т. пл. 286—287° (из водн. сп), перхлорат **II**, т. пл. 353°. Р-р 5 *г* хлорида **II** в CH_3COOH кипятят 3 дня с избытком Br_2, получают хлористый, 1,4-*бис*-триметиламмоний-2,3-дибромбутан (**III** - основание), который превращают в перхлорат **III**, т. пл. 252°; пикрат **III**, т. пл. 219°. 10 *г* хлорида **II** окисляют при 0° избытком 1%-ного р-ра $KMnO_4$, выделяют хлористый 1,4-*бис*-триметиламмоний-2,3-диоксибутан (**IV**-основание), т. разл. 216° (из сп.), перхлорат **IV**, т. пл. 284°. При кипячении хлорида **IV** с CH_3COCl или $(CH_3CO)_2O$ и действии $HClO_4$ образуется перхлорат 1,4-*бис*-триметиламмоний-2,3-диацетилбутана, который может быть получен также из хлорида **III** и CH_3COOAg, т. пл. 262—263° (из этилацетата). Приведена растворимость перхлоратов **I**, **II** и нейрина в воде при 0° и в абс. спирте при 20°. И. М.

54357. **Синтез и оценка нового вещества, блокирующего ганглии.** Ш ю л е р, К и с л и н г (Synthesis and evaluation of a new ganglionic blocking agent. S c h u e l e r F. W., K e a s l i n g H. H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 2, 98—101 (англ.)

Описаны синтез и результаты фармакологич. исследования $COO[CH_2CH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3]_2\ Br_2^{2-}$ (**I**), блокирующего ганглии. По свойствам **I** подобен тетраэтиламмонию, является средством типа гексаметония, обладающим также мускариноподобной активностью. К 1 молю $BrCH_2CH_2COCl$ постепенно добавляют 1 моль $BrCH_2 \cdot CH_2OH$ со скоростью, обеспечивающей выделение HCl-газа, оставляют на 12 час., р-р продувают воздухом, при перегонке получают β-бромэтиловый эфир β-бромпропионовой к-ты (**II**), выход 75%, т. кип. 108—111°/5 *мм*. Из смеси 29 *г* **II** и 10-кратного избытка (по

объему) $(C_2H_5)_3N$ за 12 час. выпадает 50%, а за 2 недели 95% **I**, т. пл. 244° (испр.), т. субл. 163°. И. К.

54358. О реакциях алифатических диазосоединений с непредельными соединениями. XIX. Взаимодействие диазоуксусного эфира с 2,3-дихлорпропеном в присутствии сульфата меди. Дьяконов И. А., Домарева Т. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 8, 1486—1493

Конденсацией $C_2H_5OOCCHN_2$ (**I**) с 2,3-дихлорпропеном (**II**) в присутствии $CuSO_4$ получены эфиры α, γ-дихлораллилуксусной (**III**), *цис*-(**IVa**) и *транс*-2-(хлорметил)-2-(хлорциклопропанкарбоновой-1 (**IVб**), монохлоруксусной (**V**) к-т и диэтиловый эфир фумаровой к-ты (**VI**) в процентном отношении соответственно: 27,6, 42,9, 20,8, 2,7, 5,9. Щел гидролизом **IV** переведены в *цис*- и *транс*-2-(оксиметил)-2-хлорциклопропанкарбоновые-1 к-ты (**VIIa**) и (**VIIб**) и последующим окислением $KMnO_4$ в *цис*- и *транс*-1-хлорциклопропандикарбоновые-1,2 к-ты (**VIIIa**) и (**VIIIб**), чем доказаны циклич. структура и стерич. конфигурация **IVa** и **IVб**. Из продуктов окисления смеси эфиров $KMnO_4$ на холоду выделен $C_2H_5OOCCH_2 \cdot CHClCOOH$ (**IX**), дегалоидирование и гидролиз его дают янтарную к-ту, что подтверждает образование **III**. К 280 *г* **II** и 1,8 *г* $CuSO_4$ прибавляют (70—80°, 6—7 час.) р-р 160 *г* **I** в 200 *г* **II**, при разгонке получают 310 *г* **II**, т. кип. 45—50°/182 *мм*; 3,1 *г* **V**, т. кип. 47,5—49°/14 *мм*; 84,4 *г* смеси, **III**, **IVa** и **VI**, т. кип. 72—78°/3 *мм*, и 30,9 *г* неочищ. **IVб**. Смесь **III**, **IVa** и **VI** окисляют $KMnO_4$ при 0°, р-р взбалтывают с $Na_2S_2O_3$, отделяют MnO_2, эфиром извлекают **IVa**, выход 17,6%, т. кип. 72—73°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,2340. Водн. р-р подкисляют H_2SO_4 и экстрагируют эфиром **IX**, выход 13 *г*. Аналогично действием $KMnO_4$ на неочищ. **IVб** получают чистый **IVб**, выход 8,5%, т. кип. 98—99,5°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,244. 5 *г* **IVa** кипятят с 300 *мл* 10%-ной Na_2CO_3, нейтрализуют разб. H_2SO_4, отгоняют спирт, упаривают, остаток подкисляют 50%-ной H_2SO_4, эфиром извлекают **VIIa**, выход 23,6%, т. пл. 106—107° (из бзл. + ацетона). Окислением **VIIa** 18 *г* $KMnO_4$ получают 1,8 *г* **VIIIa**, т. пл. 156—157° (из бзл. + ацетона). Аналогично из **IVб** образуется **VIIб**, т. пл. 108—109° (из бзл. + ацетона), и далее **VIIIб**, т. пл. 194—195° (из бзл. + ацетона). Часть XVIII, см. РЖХим, 1956, 754. Г. В.

54359. Взаимодействие эфиров изоциановой кислоты с перекисью водорода. Эссер, Раштедтер, Рёйтер (Notiz über die Umsetzung von Isocyansäureestern mit Wasserstoffperoxyd. Esser Heinz, Rastädter Karl, Reuter Gottfried), Chem. Ber., 1956, 89, № 3, 685—688 (нем.)

Описан препаративный метод получения ароматич. и алифатич. азосоединений RN=NR (**I**), при взаимодействии RNCO (**II**) с H_2O_2 в присутствии третичных аминов. Предложен следующий механизм р-ции: **II** + + $H_2O_2 \rightarrow$ RNHC(O=)OOC(O=)NHR → 2RNHC(=O)O· $\xrightarrow{-2CO_2}$ $\xrightarrow{H_2O_2}$ RNHNHR → **I**. Ароматич. азосоединения получены с низкими выходами, вероятно, за счет возникновения RNH-радикалов, что приводит к образованию побочных продуктов. Р-р 13 *г* H_2O_2 в 500 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям при перемешивании и охлаждении к р-ру 60 *г* **II** ($R = C_6H_5$) в 200 *мл* эфира, одновременно вносят несколько капель $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$, перемешивают 2—3 часа (~20°) и далее 3 часа при охлаждении, избыток H_2O_2 удаляют обработкой водой (6 раз по 150 *мл*), эфир. р-р упаривают, остаток кипятят с бензином, отфильтровывают $CO(NHC_6H_5)_2$, фильтрат упаривают до 250 *мл* и хроматографируют на Al_2O_3 3 раза, выход **I** ($R = C_6H_5$) 22,2%, т. пл. 68° (из бзн.). Аналогично получают α, α'-азонафталин, выход 24%, т. пл. 189°. Р-р 10 *г* H_2O_2 в 750 *мл* эфира прибавляют по каплям (5 час.) при перемешивании к р-ру 116 *г* **II** ($R = C_{18}H_{37}$) в 1 *л* эфира добавляют несколько капель третичного амина, нагревают 12 час., отфильтровывают $CO(NHC_{18}H_{37})_2$, р-р обрабатывают водой (6 раз по 250 *мл*), упаривают досуха, остаток растворяют в кипящем CH_3OH, из спирт. р-ра выделяют **I** ($R = C_{18} \cdot H_{37}$), выход 38,3%, т. пл. 85° (из сп.+вода); нерастворившаяся часть — гидразо-*н*-октадекан, выход 9,3%, т. пл. 58° (из тетрагидрофурана + воды). При р-ции **II** ($R = C_5H_{11}$) с H_2O_2 выделено в-во, т. кип. 74—75°/12 *мм*, вероятно, **I** ($R = C_5H_{11}$). Г. В.

54360. Синтез димеркаптоизомасляной кислоты. Корс, Джансен (The synthesis of β, β'-dithioliisobutyric acid. Corse Joseph, Jansen Eugene F.), J. Amer. Chem Soc., 1955 77, № 24, 6632—6633 (англ.)

$(HSCH_2)_2CHCOOH$ (**I**) получена взаимодействием $(JCH_2)_2$—$CHCOOCH_3$ (**II**) и $C_6H_5CH_2SNa$ (**III**) с последующим гидролизом и отщеплением бензильных групп Na в жидком NH_3. Р-ция $(JCH_2)_2CHCOOH$ (**IV**) с **III** приводит к образованию $CH_2 = C(CH_2SCH_2C_6H_5)$-COOH (**V**). 87,5 *г* $CH_2 = C(CH_2J)COOH$, полученной из $(HOCH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$ и HJ, 109 *г* KJ и 196 *г* 95%-ной H_3PO_4 нагревают 7 час., выливают в ледяную воду, получают **IV**, выход 52%, т. пл. 128—129° (из этилацетата + петр. эфира). **IV** с эфир. р-ром CH_2N_2 дает **II**, выход 92%, т. пл. 20,5—21°. 77 *г* **II** в 100 *мл* этилацетата и **III** (из 9,67 *г* Na в 100 *мл* CH_3OH и 52,1 *г* $C_6H_5CH_2SH$) нагревают 1 час, выливают в ледяную воду, органич. слой промывают 0,1 н. NaOH, получают $(C_6H_5CH_2S$-$CH_2)_2CHCOOCH_3$ (**VI**), выход 73%, т. пл. 14° (из CH_3OH). 34,6 *г* **VI** и 120 *мл* 0,83 н. KOH в 90%-ном CH_3OH встряхивают 1 час, через 24 часа смесь подкисляют конц. HCl, упаривают, этилацетатом извлекают $(C_6H_5CH_2SCH_2)_2CHCOOH$ (**VII**), масло. **VII** при окислении 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH дает $(C_6H_5CH_2SO_2$-$CH_2)_2CHCOOH$, т. пл. 181—182° (из разб. CH_3-COOH). Гидролизом **VI** при нагревании получена **V**, выход ~100%, т. пл. 93° (разл., из CH_3NO_2). К смеси 11,5 *г* **VII**, 20 *мл* толуола и 200 *мл* жидкого NH_3 прибавляют Na, избыток Na разлагают NH_4Cl, NH_3 испаряют в токе N_2, остаток подкисляют конц. HCl и извлекают этилацетатом, экстракт упаривают, остаток экстрагируют 2 *л* горячего петр. эфира (т. кип. 90—100°), р-р охлаждают до —30°, через несколько дней получают **I**, выход 41%, т. пл. 59—61° (из петр. эфира). Кипячением 1,7 *г* **IV** и 0,76 *г* $(NH_2)_2CS$ в 30 *мл* ацетона (30 мин.) получают $[NH = C(NH_2)SCH_2]_2$-CHCOOH·2HJ, выход ~100%, т. пл. 160—163° (разл., из воды); гидролиз последней приводит к **I**. Е. Ц.

54361. Образование α-хлорсульфидов из сульфидов и сульфоксидов. Бордуэлл, Питт (The formation of α-chloro sulfides from sulfides and from sulfoxides. Bordwell F. G., Pitt Burnett M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 3, 572—577 (англ.)

Р-цией сульфидов (**I**) с SO_2Cl_2 получены α-хлорметилсульфиды (**II**). $RSCH_3 + SOCl_2 \rightarrow SO_2 + [RS(Cl)CH_3]^+Cl^- \rightarrow RSCH_2Cl + HCl$. Разработанный метод не применим для циклич. **I** и большинства **I**, содержащих H в β-положении. В последнем случае отщепление HCl каталитически ускоряется кислыми реагентами. Р-ция сульфоксидов (**III**) с хлорангидридами к-т (**IV**) $RSOCH_3 + + SOCl_2 \rightarrow RSCH_2Cl + SO_2 + HCl$ также приводит к образованию **II** с выходами не ниже тех, которые получаются из **I** и SO_2Cl_2. Предполагается, что р-ция с **IV** идет через промежуточное образование хлористого ацилоксисульфония $(ArS(CH_3)OCOR)^+Cl^-$, который превращается в $[ArS(CH_3)Cl]^+$ $ROCO^- \rightarrow ArSCH_2Cl + RCOOH$. В некоторых случаях наблюдается обмен кислородом между **I** и **III**. Предлагаемый метод (с SO_2Cl_2) короче и по выходам не уступает получению **II** действием HCl на смесь альдегида и меркаптана. Строение

II доказывается сочетанием с реактивом Гриньяра (РГ). Р-ция $C_6H_5SCH_2Cl$ (**V**) с $(CH_3)_3CMgCl$ идет аномально и приводит к образованию C_6H_5-SCH_3 (30%) и изобутилена (17%). Р-ция **V** со вторичными РГ идет не гладко, тогда как $C_6H_5CHClSCH_3$ (**VI**) реагирует с C_6H_5MgBr с хорошим выходом. **V** и *n*-$CH_3C_6H_4SCH_2Cl$ в р-ре эфира самопроизвольно реагируют с Mg, образуя соответственно 1,2-*бис*-(фенилмеркапто)- и 1,2-*бис*-(*n*-толилмеркапто)-метан (выход 26%), тогда как CH_2ClSCH_3 (**VII**), $(CH_3)_3CSCH_2Cl$ и **VI** с Mg не реагируют. К горячему р-ру 3 молей тиомочевины и 9 молей NaOH в 1,5 *л* воды прибавляют (1 час) 2,5 моля 1-бром-3-хлорпропана, кипятят 2 часа и отгоняют с паром тиациклобутан, выход 45%, т. кип. 92—94°. К РГ (из 1 моля *n*-броманизола, 32 *г* Mg и 500 *мл* эф.) медленно прибавляют 0,7 моля метилдисульфида в 200 *мл* эфира и выделяют *n*-метоксифенилметилсульфид, выход 93%, т. кип. 98—100/4 *мм*. Р-р SO_2Cl_2 (5% избытка) в пентане или CH_2Cl_2 прибавляют (1—2 часа) к горячему р-ру **I** в том же р-рителе, нагревают 1 час и перегонкой выделяют **II**. **V**, выход 92%, т. кип. 103—104°/12 *мм*. $C_6H_5CHClSC_6H_5$, выход 65%, с C_6H_5-$MgBr$ дает бензгидрилфенилсульфид, выход 60%, т. пл. 78—79°. Получение $C_2H_5OCOCH_2ClSCH_2COOC_2H_5$ проводится в CH_2Cl_2, выход 70%, т. кип. 167—169°/20 *мм*. Выход *n*-$CH_3OC_6H_4SCH_2Cl$ 79%, т. кип. 144—146°/15 *мм*, разлагается при хранении. **VI**, выход 73%, т. кип. 118—121°. N-(метилмеркаптометил)-морфолин получают после стояния 16 час. смеси 0,168 моля **VII**, 0,4 моля морфолина в 100 *мл* C_6H_6, обработки р-ром 30 *г* KOH в 300 *мл* воды, выход 61%, т. кип. 94—100°/14 *мм*, т. пл. пикрата 140° (разл., из ацетона + сп.). CH_3-$CHClSC_2H_5$, выход 75%, т. кип. 30—31°/11 *мм*. Окислением $C_6H_5CH_2SC(CH_3)_3$ (из $ClCH_2SC(CH_3)_3$, выход 59%, т. кип. 129—131/21 *мм*) получен бензил-*трет*-бутилсульфон, выход 70%, т. пл. 126—127°. Тиациклопентан в обычных условиях дает с SO_2Cl_2 смолистые продукты. Из одного опыта при низкой т-ре выделено после сочетания с C_6H_5MgBr и окисления немного хлортиациклопентан-1,1-диоксида, т. пл. 154—155°. К р-ру 0,25 моля тиациклогексана в 50 *мл* пентана, при 0—5°, прибавляют р-р 0,25 моля SO_2Cl_2 в 50 *мл* пентана, 30 мин. кипятят, разгоняют сначала в вакууме, затем при 760 *мм* получают 6 *г* продукта (**VIII**), т. кип. 137—139°, n_D^{20} 1,5328, содержащего 28% 2-тиациклогексена. Смесь 2 *г* **VIII**, 2 *г* тиофенола в 10 *мл* CH_3COOH и 3 капли H_2SO_4 после некоторого стояния разбавляют водой, из эфирной вытяжки получают продукт, который после окисления H_2O_2 дает, вероятно, 2-фенилсульфонилтиациклогексан-1,1-диоксид, т. пл. 142,5—143° (из сп.). **III** получены действием 30%-ной H_2O_2 в ацетоне или лед. CH_3COOH. К р-ру 0,25 моля C_6H_5-CH_2SCH_3 в 100 *мл* CH_3COOH постепенно прибавляют 0,25 моля H_2O_2 (т-ра $<50°$), через 24 часа выливают в р-р 80 *г* NaOH в 500 *мл* воды., выход бензилметилсульфоксида 94%, т. кип 116—118/0,8 *мм*; выход *n*-хлорфенилметилсульфоксида 88%, т. кип. 142—144°/6 *мм*. Р-р 0,2 моля метилфенилсульфоксида в 40 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют (2 часа) к горячему р-ру 0,23 моля $SOCl_2$ в 40 *мл* CH_2Cl_2, кипятят 1 час и получают **V**, выход 92%. Аналогично получены (перечисляются в-во, выход в %, т. кип. в °С): **VII**, 92, 104—106; $C_2H_5SCHClCH_3$, 40, 45—48/45 *мм*; *n*-$ClC_6H_4SCH_2Cl$, 90, 112—114/6 *мм*; **VI**, 75, 109—111/8 *мм*; $(CH_3)_3CSCH_2Cl$, 39, 66—70/35 *мм*. Из $C_6H_5SOC_2H_5$ образуется $C_6H_5SCH{=}CH_2$, выход 31%, т. кип. 72—75°/6 *мм*. Из метилсульфоксида, $C_6H_5CH_2$-SCH_3 в CH_2Cl_2 и $SOCl_2$ получают **VII**, выход 41%, и **VI**, выход 35%. $C_6H_5SOCH_3$ и *n*-$O_2NC_6H_5COCl$ в C_6H_6 (кипячение 30 мин.) дает *n*-нитробензойную к-ту, выход 98%. Из метилсульфоксида и C_6H_5COCl в CH_2Cl_2 получают **VII**, выход 45%. Е. А.

54362. О получении и свойствах алкилгидрополисульфидов. Беме, Циннер (Über Darstellung und Eigenschaften von Alkyl-hydro-polysulfiden. Böhme Horst, Zinner Gernalt), Liebigs Ann. Chem., 1954, 585, № 2, 142—149 (нем.)

Взаимодействием ацетилтиохлорида (**I**) с меркаптанами получены алкил- и арилацетилдисульфиды, алкоголизом последних впервые синтезированы алкил-(арил)-гидродисульфиды: **I** + RSH $\rightarrow$ CH_3COSSR $\rightarrow$ RSSH. Смешением р-ров 12,4 *г* бензилмеркаптана (**II**) и 11 *г* **I** в абс. эфире при 0° — + 5° получают бензилацетилдисульфид (**III**), выход 87%, т. пл. 58—59° (из петр. эф.). 19,8 *г* **III** нагревают до 30° с 250 *мл* абс. спирта, пропускают сухой N_2, добавляют 50 *мл* 5 н. HCl (в абс. сп.), через 2 часа удаляют в вакууме HCl, CH_3COOH и спирт, остаток перегоняют в вакууме, выход бензилгидродисульфида (**IV**) 88%, т. кип. 67—70° / 0,01 *мм*; n_D^{20} 1,625; d_4^{20} 1,1736; К 3,2 *г* **IV** в 25 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям 2,6 *г* J_2 в 50 *мл* CH_3OH, добавляют 200 *мл* воды, экстрагируют эфиром, промывают тиосульфатом и водой, сушат Na_2SO_4, выход дибензилтетрасульфида (**V**) 84%, т. пл. 54° (из сп.). Перегонкой 1,5 *г* **V** получают дибензилтрисульфид (**VI**), выход 38%, т. кип. 160—165° / 0,01 *мм*, т. пл. 49° (сп.), n_D^{50} 1,6450. 13,6 *г* этилацетилдисульфида (**VII**) в 100 *мл* CH_3OH нагревают в токе N_2 до 30°, через 10 мин. добавляют 50 *мл* 6 н. HCl, через 1 час смешивают с 500 *мл* воды, отделяют масло, сушат и перегоняют, выход этилгидродисульфида (**VIII**) 65%, т. кип. 110—112°, n_D^{20} 1,530. Окислением 1,9 *г* **VIII** в 25 *мл* CH_3OH 2,5 *г* J_2 в 50 *мл* CH_3OH получают диэтилтетрасульфид, выход 86%, светложелтое масло, т. кип 63—66 / 0,01 *мм*, n_D^{20} 1,6246. Из 7,5 *г* CH_3SH в абс. эфире и 11 *г* **I** при —15°, —10° получают метилацетилдисульфид (**IX**), выход 72%, т. кип. 55—56° / 12 *мм*, d_4^{20} 1,1831, n_D^{20} 1,5353. 24,4 *г* **IX** в 150 *мл* CH_3OH нагревают в токе N_2 до 25°, через 10 мин. прибавляют 50 *мл* 6 н. HCl, через 2 час. добавляют 750 *мл* воды, отделяют масло, сушат в кварцевой колбе $CaCl_2$, обработанным HCl, перегоняют в токе N_2 из кварцевой аппаратуры, обработанной HCl (к-та), выход метилгидродисульфида (**X**) 33%, т. кип. 78—82°, n_D^{20} 1,5555. Остаток перегоняют в вакууме, выход диметилтрисульфида (**XI**) 3,5 *г*, т. кип. 62—63° / 20 *мм*. **X** уже при ~ 20° распадается на H_2S и **XI**. Окислением 2,4 *г* свежеперегнанного **X** в 25 *мл* CH_3OH 4 *г* J_2 в 65 *мл* CH_3OH получают диметилтетрасульфид, выход 80%, желтое масло, т. кип. 83—84° / 20 *мм*, n_D^{20} 1,6640. Смешением 12,4 *г* **II** с 14,5 *г* ацетилдисерохлорида (**XII**) в абс. эфире получают бензилацетилтрисульфид (**XIII**), выход 97%, желтоватое масло, т. кип. 120—130° / 0,01 *мм*, n_D^{20} 1,6366. 11,5 *г* **XIII** в 100 *мл* абс. спирта в токе N_2 при 30° смешивают с 20 *мл* 5н. HCl (в абс. сп.), через 1,5 часа удаляют в вакууме HCl, спирт и CH_3COOH и перегоняют, выход бензилгидротрисульфида (**XIV**) 40%, т. кип. 70—80°/0,01 *мм*. Остаток—4,9 *г* дибензилпентасульфида (**XV**), при перегонке при 200—210° / 0,01 *мм* **XV** разлагается на **VI**, т. пл. 49°. Окислением 2,7 *г* **XIV** в 50 *мл* CH_3OH, подкисленного 5 каплями конц. HCl, 2 *г* J_2 в 25 *мл* CH_3OH получают дибензилгексасульфид, выход 75%, желтое масло, разлагающееся при перегонке в высоком вакууме. Из 7,5 *г* CH_3SH и 14,5 *г* **XII** при —15°, —10° получают метилацетилтрисульфид (**XVI**), выход 69%, т. кип. 90—91° / 11 *мм*, n_D^{20} 1,5973, d_4^{20} 1,2868, 60 *мл* 2,5 н. р-ра HCl в CH_3OH смешивают при 30° в токе N_2 с 16 *г* **XVI** в 50 *мл* CH_3OH, через 1,5 часа разбавляют 800 *мл* воды, извлекают масло эфиром, выход метилгидротрисульфида (**XVII**) 28%, т. кип. 36° / 20 *мм*; остаток пере-

гоняют при 70° / 0,01 *мм*, получают 1,1 *г* диметилпентасульфида. Окислением 2,4 *г* **XVII** 3 *г* J_2 в 50 *мл* CH_3OH получают диметилгексасульфид (**XVIII**), выход 75%, желтое масло, т. кип. 80—85° / 0,01 *мм*. При повторной перегонке **XVIII** отщепляет S. Этилгидросульфид **XIX** получают аналогично **XVII** из 17 *г* этилацетилтрисульфида (**XX**), выход 57%, т. кип. 54° / 20 *мм*. Из остатка выделяют 3,2 *г* диэтилпентасульфида, т. кип. 80—85°/0,01 *мм*, n_D^{20} 1,6606. Окислением 5 *г* **XIX** 5,5 *г* J_2 получают диэтилгексасульфид, выход 58%, желтоватое масло, т. кип. 110—115° / 0,01 *мм* (из кварца). Получить фенилгидродисульфид алкоголизом фенилацетилдисульфида (**XXI**) не удалось, образуется тиофенол. Попытки окислить сырой продукт алкоголиза до дифенилтетрасульфида привели к смеси серы и дифенилдисульфида. Измерены скорости р-ции алкоголиза 0,1 *M* р-ров **III**, **VII**, **IX**, **XIII**, **XVI**, **XX**, **XXI**, приведены соответствующие кривые. Т. Д.

54363. Реакция аммиака с сероуглеродом под давлением. III. Условия образования тиомочевины. Кодама, Фукусима, Носэ, Кисаити (加壓下に於けるアンモニアと 二 硫化炭素との反應に關する研究（第3報）チオ尿素の生成条件. 兒玉信次郎, 福島達, 能勢伸治, 木佐一哲郎), 工業化學雜誌, Korё kагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 2, 91—94 (япон.)

Р-ция NH_3 и CS_2 (мол. соотношение 1 : 6, объемная плотность 0,005—0,017 *моля/см³*) проводилась в течение 175—510 мин. при т-ре 150—190° и конечном давл. 40—90 *кг/см²*. Выходы $(NH_2)_2CS$ и NH_4SCN соответственно ~10—22 и 31—84%, считая на CS_2. Установлено также образование гуанидина. Предполагаемый механизм р-ции заключается в превращении первоначально образующегося NH_4SCN в $(NH_2)_2CS$. Часть II см. РЖХим, 1956, 42929.

Chem. Abstrs, 1955, 1463. Katsuya Jnouye

54364. Изучение органических сульфокислот. Сообщение IV. Алкоголиз сультона; состав бутансультона, полученного сульфохлорированием 1-хлорбутана. Хельбергер, Хейден, Винтер (Zur Kenntnis organischer Sulfonsäuren. IV. Mitteilung Die Alkoholyse der Sultone; Zusammensetzung des auf dem Weg der Sulfochlorierung von 1-Chlorbutan dargestellten Butansultons. Helberger Johann Heinrich, Heyden Joachim Rudi, Winter Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1954, 586, № 1/2, 147—157 (нем.)

Исследован алкоголиз пропансультона, изопентансультона, бутансультона (**I**) и толилсультона эквимолярными кол-вами различных спиртов при 100 и 150°, а также большим избытком CH_3OH при 100°. Повышение т-ры замедляет алкоголиз в связи с побочной р-цией образования эфира из спирта, вследствие каталитич. действия образовавшейся сульфокислоты и конкурентной р-ции образования эфира соответствующей дисульфокислоты. Равновесие алкоголиза, как изотермич. р-ции, сдвигается >100° в сторону образования сультона. Сульфохлорирование 1-хлорбутана дает смесь изомерных (**Iа**) и (**Iб**). Метанолизом **I** разделен на медленно реагирующий 1,4-бутансультон, **Iа**, и быстро реагирующий 2,4-бутансультон, **Iб**. Добавление безводн. Na_2CO_3 ускоряет р-цию алкоголиза благодаря связыванию свободной к-ты. Образующиеся при алкоголизе Na-соли соответствующих эфиров идентичны полученным при замене спирта на алкоголят. Нагреванием **Iб**, с CH_3OH при 100° получают 1-метоксибутан сульфокислоту-3 (**II**); **II** при перегонке снова превращается в **Iб**. Р-р 25 *г* смеси **I** в 310 *мл* CH_3OH нагревают 2 часа при 100°, отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в ледяной воде, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют и повторяют эту обработку, перегонкой эфирного экстракта получают 4,5 *г* **Iа**, т. кип. 150°/12 *мм*, т. пл. 14°, d^{18} 1,336. Перегонкой водн. р-ра получают 13,6 *г* **Iб**, т. кип. 150°/12 *мм*, 160/16 *мм*, т. пл. 14°, d^{18} 1,310. Из **Iб** получены (приведен реагент, полученное в-во, выход в %): C_5H_5N, сульфобетаин $C\,H_{13}O_3NS$, 97, т. пл. 232—233° (разл.; из сп.+эф.); хинолин, сульфобетаин $C\,_3H_{15}O_3NS$, 96,7, т. разл. 255—256° (из CH_3OH); диметиланилин, сульфобетаин $C_{12}H_1\,O_3NS$, 93,7%, т. пл. 220° (разл.; из CH_3OH); фенол, Na-соль 1-феноксибутансульфокислоты-3, 86; 2-нафтол, Na-соль 1-(2-нафтил)-оксибутансульфокислоты-3, 91,4; тиофенол, Na-соль 1-тиофенилбутансульфокислоты-3, 98; KCNS, K-соль 1-роданбутансульфокислоты-3, 96; KCN, K-соль 1-цианбутансульфокислоты-3 80; KJ, K-соль 1-иодбутансульфокислоты-3, 70; KBr, K-соль 1-бромбутансульфокислоты-3, 96. Сообщение III см. Liebigs Ann. Chem., 1949, 565, 22. Т. К.

54365. Изучение органических сульфокислот. Сообщение V. Синтезы 1,4-бутансультона. Хельбергер, Лантерман (Zur Kenntnis organischer Sulfonsäuren V. Mitteilung: Synthesen des 1,4-Butansultons. Helberger Johann Heinrich, Lantermann Hans), Liebigs Ann. Chem 1954, 586, № 1/2, 158—164 (нем.)

Описаны 2 метода получения 1,4-бутансультона (**I**): 1) тетрагидрофуран (**II**) расщепляют CH_3COCl до 4-хлорбутилового эфира CH_3COOH (**III**); **III** превращают в Na-соль 4-сульфобутилового эфира CH_3COOH, которую омыляют в 4-оксибутан-1-сульфокислоту (**IV**) и замыкают цикл **I**; 2) **II** превращают через 4,4'-дихлордибутиловый эфир (**V**) в 4,4'-дисульфокислоту дибутилового эфира (**VI**) и при расщеплении последней получают **I**; **I** устойчив, не склонен к полимеризации. К 216 *г* **II** и 1,5 *г* Zn-пыли прибавляют за 30 мин. 237 *г* CH_3COCl при 40°, затем нагревают до 60°, оставляют на 12 час. при 20°, нагревают еще 4 часа при 100° и перегонкой выделяют **III**, выход 74%, т. кип. 85°/15 *мм*. 300 *г* **III** кипятят с р-ром 262 *г* Na_2SO_3 в 1 *л* воды 28 час. в токе N_2, упаривают в вакууме, остаток смешивают с 500 *мл* конц. HCl, через 12 час. насыщают HCl-газом, разбавляют CH_3OH, р-р кипятят 1 час и отгоняют р-ритель в вакууме; получают **IV**, выход 91%, гигроскопичные иглы. 280 *г* **IV** нагревают при 120—130°/16 *мм* 1,5 часа, затем поднимают т-ру до 175—185° и отгоняют **I**. Дистиллат продувают N_2, растворяют в эфире и промывают водой, выход **I** 89,4%, т. кип. 135—136°/5 *мм*, 149—150°/13 *мм*, т. пл. 14,5° Кипятят 198 *г* **V** с р-ром 264 *г* Na_2SO_3 в 1 *л* воды 58 час.; в токе N_2 р-р подкисляют HCl (к-той), осаждают р-ром $BaCl_2$, фильтруют и упаривают в вакууме; остаток смешивают с равным кол-вом конц. HCl, через 12 час. насыщают HCl-газом и добавляют CH_3OH; из фильтрата получают **VI**, выход 92,3%, сироп. 10 *г* Na-соли **VI** (получена нейтр-цией р-ра 8,7 *г* **VI** разб. NaOH и упариванием) добавляют к 13 *г* PCl_5 в 60 *мл* CCl_4 при 40°, кипятят 6 час., выливают на лед и получают 4,4'-дисульфохлорид дибутилового эфира (**VII**), выход 78%, масло. 2 *г* **VII** в 30 *мл* эфира при —50° прибавляют к 30 *мл* жидкого NH_3 в 20 *мл* эфира, через 12 час. получают 4,4'-дисульфамид дибутилового эфира, т. пл. 104,5° (из воды). 76 *г* **VI** нагревают 10 час. при 120—125°/6 *мм* до окончания отгонки воды; остаток растворяют в эфире, промывают водой и выделяют **I**, выход 94%. Р-цией **I** с C_5H_5N получают сульфобетаин $C\,H_{13}O_3$-NS, выход 97,5%, т. пл. 249—250° (разл.; из CH_3OH+ +сп.). Нагреванием **I** с $C_6H_5N(CH_3)_2$ при 130° получают сульфобетаин $C_{12}H_1\,O_3NS$, выход 97,2%, т. пл 272—273° (разл.; из CH_3OH + сп.). Вносят 1,36 *г* **I** в 15 *мл* C_2H_5OH, насыщ. NH_3 при 0°, нагревают 5 час. (60—65° под давлением), отгоняют C_2H_5OH, получают 1-аминобутан-4-сульфокислоту, выход 94,8%, иглы, т. пл. 222—223° (разл.; из CH_3OH). Кипячением 1,36 *г* **I** с 0,6 *г* KCN в 15 *мл* ди ксана 19 час. по

лучают К-соль 1-цианобутан-4-сульфокислоты, выход 92% (из CH_3OH). Кипячением эквивалентных кол-в **I** и KCNS в диоксане получают К-соль 1-роданобутан-4-сульфокислоты, выход 94,4% (из CH_3OH + сп.). Аналогично из **I** и KJ получена К-соль 1-иодбутан-4-сульфокислоты (из CH_3OH+ сп.) **I**. C_6H_5ONa дает Na-соль 1-феноксибутан-4-сульфокислоты, выход 90% (из CH_3OH+ +сп.), с тиофенолом — Na-соль 1-фенилтиобутан-4-сульфокислоты, выход 93,3% (из сп.). Из 1,5 г **I** и 1,85 г фталимида К в 10 *мл* C_2H_5OH (кипячение 5 час.) получена К-соль 1-фталимидобутан-4-сульфокислоты, выход 96,6% (из CH_3OH). Сообщение IV см. пред. реф. Т. К.

54366. Изучение органических сульфокислот. Сообщение VI. Присоединение бисульфита к аллиловому спирту, а также простой способ получения пропансультона. Хельбергер (Zur Kenntnis organischer Sulfonsäuren. VI. Mitteilung. Anlagerung von Bisulfiten an Allylalkohol sowie ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Propansulton. Helberger Johann Heinrich), Liebigs Ann. Chem., 1954, **588**, № 1, 71—78 (нем.)

При присоединении бисульфита (**I**) к аллиловому спирту (**II**) с 30—40%-ным выходом получаются соли 1-оксипропан-3-сульфокислоты (**III**) по схеме: $CH_2=$ $=CHCH_2OH + MeHSO_3 \rightarrow MeSO_3CH_2CH_2CH_2OH$ (Me= K, Na, NH_4). Главными продуктами являются аморфные соли (**IV**) неизвестного строения, плохо растворимые в 10%-вом спирте. В отличие от мнения Караша и др. (J. Organ. Chem., 1939, **3**, 175), принявших для р-ции цепной радикальный механизм, найдено, что в присутствии O_2 (из воздуха) р-ция протекает всего несколько минут, для чего необходимо окисление большей части **I** по ур-нию: $2NaHSO_3 + {}^1/_2\ O_2 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$. Наличие в конце процесса щел. р-ции (pH>8) доказывает, что к **II** присоединяется как **I**, так и SO_2. Сделано предположение об образовании соединений, содержащих — SO_2—SO_2-группу. Авторы предлагают новый механизм р-ции: 1 моль **I**, 1 моль **II** и 0,5 моля Na_2SO_3 дают самоокисляющийся на холоду симплекс по схеме $[NaHSO_3,\ 1/2Na_2SO_3,\ CH_2=CHCH_2OH]+$ $+{}^1/_4O_2 \rightarrow 0{,}5Na_2SO_4 + HOCH_2CH_2CH_2SO_3Na$. Сделан вывод, что присоединение **I** к **II** есть комплексная р-ция. Цепной механизм наблюдается при pH<7, в нем причина обра ования **IV**. При точном соблюдении условий (pH 7—8) удается получить К-соль **III** с 94%-ным выходом. Пропускают 7,5 г SO_2 в 52 *мл* 4,32 н. KOH, р-р разбавляют до 1500 *мл*, нагревают до 45—50° и при сильном размешивании пропускают 1,5 часа воздух. Затем одновременно прибавляют (1,25—1,5 часа) 2 моля **II** и р-р из 3 молей SO_2 в 930 *мл* 4,32 н. KOH так, чтобы не было избытка ни р-ра, ни **II** (pH 7—8, т-ра в конце р-ции 55—60°). Подкисляют H_2SO_4 (конго) и отгоняют воду до выпадения K_2SO_4 и выделяют К-соль **III**, выход 94%, кристаллы (из 90%-ного сп.). Аналогично получают Na-соль **III**. 335 г Na-соли **III** размешивают с 340 *мл* конц. HCl и 150 *мл* спирта 12 час., фильтрат упаривают при 70—100 *мм* и получают **III** (масло). При нагревании **III** при 140° и далее при 150—170° отгоняется сначала вода, затем сультон, выход 82—91%, т. кип. 130° 1/*мм*, т. пл. 31°. В. В.

54367. Факторы роста растений. IX. О некоторых 2-арилоксициклопропанкарбоновых кислотах и их эфирах. Жюлиа (Facteurs de croissance des plantes. IX. Sur quelques acides et esters aryloxy-2 cyclopropanecarboxyliques. Julia Marc), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 181—184 (франц.)

Действием диазоуксусного эфира на винилфениловые эфиры синтезирован ряд 2-арилоксициклопропанкарбоновых к-т и их эфиров с целью изучения зависимости антиауксинной и инсектицидной активности от строения. $ArOCH_2CH_2Br$ (**I**) получены из дибромэтана и соответствующих фенолов в присутствии NaOH (перечисляются Ar, т. кип. в °С/*мм*, выход в %): C_6H_5 (**А**), 125—130/16, 50; *o*-Cl C_6H_4 (**Б**), 152/22, 80; *м*-Cl — C_6H_4 (**В**), 160/20, 62: *п*-Cl C_6H_4 (**Г**), 165—170/22 т. пл. 38°, 60; 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (**Д**), 175—178/21, 76; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$ (**Е**), 200—205/21, т. пл. 50°, 85,5; 2-CH_3-4 ClC_6H_3 (**Ж**), 175—178/25, 53,6; β-$C_{10}H_7$ (**З**), т пл. 93°, 52. Смесь **I** и Na_2CO_3 (напр., 265 г Na_2CO_3, 363 г **I**, Ar =(**Б**) нагревают в медной колбе 0,5 часа до 180°, затем при 220° отгоняют образовавшийся $ArOCH=CH_2$ (**II**) (перечисляются Ar, т. кип. в °С/*мм*, выход в %): **А**, 152—154, 60; **Б**, 192—195, 50; **В**, 193, 26; **Г**, 195, 61; **Д**, 120/21, 35,6; **Е**, 135—137/19, 32,5; **Ж**, 170/22, 50; **З**, 147/19, 10,5. К взвеси Cu-пыли в **II** (напр., 1 г Cu-пыли в 16 г **II**, Ar=Б) добавляют р-р диазоуксусного эфира (11,4 г) в **II** (7 г **II**, Ar= Б), после окончания бурной р-ции из фильтрата получают $ArOCHCH(COOC_2H_5)CH_2$ (**III**) (перечисляются Ar, т. кип. в °С/*мм*, выход в %): **А**, 102/0,5, 50; **Б**, 180°—185/23, 76; **В**, 175—180/22, 83; **Г**, 175—180/20, 81; **Д**, 195—198/22, 70; **Е**, 170—175/2, 73; **Ж**, 140—142/1, 56; **З**, 185/2,5, 75. **III** гидролизуют метанольным K_2CO_3, получают $ArOCHCH(COOH)CH_2$ (**IV**) (перечисляются Ar, т. пл. в °С, выход в %): **А**, 112, 90; **Б**, 119, 80; **В**, 135, 84; **Г**, 120, 99; **Д**, 122, 99; **Е**, 162, 96; **Ж**, 145, 79; **З**, 110, 82. Действием хлорангидрида **IV** (Ar-Г), т. кип. 113—114°/0,1 *мм*, на циклогексанол, циклопентанол и этиленхлоргидрин получают с колич. выходами соответствующие эфиры, т. пл. первого 62°, т. кип. и n^{21} D для второго и третьего 150°/0,2 *мм*, 1,5300 и 154°/0,4 *мм*, 1,5389. Кипячение **IV** (Ar= **А**) с 20%-ным CH_3COOH не дало формилпропионовой к-ты (см. Дьяконов, Луговцова, Ж. общ. химии 1950, **20**, 2048). Часть VIII см. РЖХим, 1956, 16004. Э. Б.

54368. Новые методы препаративной органической химии. II. Эфиры циклопентанон-*o*-карбоновых кислот и их препаративное значение. Майер (Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie II. Der Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-ester und seine präparative Bedeutung. Mayer Roland), Angew. Chem., 1956, **68**, № 5, 169—174 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 98 назв. См. РЖХим 1956, 39454

54369. К химии полигалоидциклопентадиенов и родственных соединений. Сообщение I. Римшнейдер, Кюнль (Zur Chemie von Polyhalocyclopentadiënen und verwandten Verbindungen. Mitteilung. I. Riemschneider R., Kühnl A.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 6, 879—886 (нем.)

Осуществлена диеновая конденсация гексахлор-(**I**), тетрахлордифтор-(**II**) и дихлортетрафтор-(**III**) — циклопентадиенов с рядом диенофилов. В р-циях с **I** вместо обычных диенофилов применены также олефины, циклоолефины, нафталин (**IV**) и антрацен (**V**). Хлорированием аддуктов полученных р-цией **I**, **II** и **III** с циклопентадиеном (**VI**) синтезированы 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-октахлор-(**VII**), 2, 3, 4, 5, 6, 7-гексахлор-10,10-дифтор- (**VIII**) и 2, 3, 4, 5-тетрахлор-6, 7, 10, 10-тетрафтор-(**IX**)-4,7-эндометилен-2, 3, 4, 7, 8, 9-гексагидроиндены, обладающие инсектицидной активностью. **I** получают действием щел. р-ра NaOCl на **VI** (Chim. e ind. (Milano), 1952, **34**, 266). 83 г октахлорциклопентена (**X**) с т. пл. 40° нагревают 1 час до 155° с 50 г SbF_3, содержащий SbF_5, выход гексахлордифторциклопентена (**XI**) 40 г, т. кип. 96—99/11 *мм*. Из **X** и $SbF_3 + SbF_5$ (160°, 4 часа) получают тетрахлортетрафторциклопентен (**XII**), т. кип. 66—70/11 *мм*. К взвеси 40 г **XI** в 20 *мл* 30%-ной H_2SO_4 добавляют 16 г Zn-пыли (60—70°, интенсивное перемешивание), через 0,5 часа из фильтрата получают **II**, выход 11—18 г, т. кип. 54—58°/10 *мм*, в остатке от перегон-

ки—димер II, т. пл. 274° (из метилэтилкетона); сходным образом из XII синтезируют III. 15 г I смешивают с 3,8 г VI, по охлаждении 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (XIII) закристаллизовывается, выход 94%, т. пл. ~ 155° (из сп.). Аналогично получают: из 18 г II и 5 г VI при 35° (несколько часов) 4, 5, 6, 7-тетрахлор-10,10-дифтор-4,7-эндометилен-4, 7, 8, 9-тетрагидроинден (XIV), выход 80%, т. кип. 103—108° / 1 мм, т. пл. 37° (из водн. сп.); из III и VI — 4,5-дихлор-6,7,10,10-тетрафтор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (XV). XIII хлорируют в р-ре CCl_4 при нагревании, технич. VII т. кип. 160—185° / 1 мм, разделяют перегонкой на фракции с т. кип. 165—167° / 1 мм и 172—175° / 1 мм, из которых хроматографированием выделены изомеры VII с т. пл. 102—104° и с т. пл. 93—100°. Подобно VII из XIV получают VIII, т. кип. 135—139° / 0,8 мм и из XV — IX, т. кип. 98—104° / 2,5 мм. Аналогично VII получают из I и метилциклопентадиена (XVI) аддукт $C_{11}H_8Cl_6$, выход 74%, т. кип. 120—122° / 0,3 мм. 27,3 г I и 8 г циклогексена нагревают 8 час. до 140°, выход аддукта $C_{11}H_{10}Cl_6$ 85%, т. пл. 78° (из сп.). Сходным образом получают из I другие аддукты-(перечисляются диенофил, брутто-формула аддукта, выход в %, т. кип. в °С/мм), т. пл. в°С: циклопентен, $C_{10}H_8Cl_6$, 84, —, выше 160°; 4-метилциклогексен-1, $C_{12}H_{12}Cl_6$, 75, 145—147 / 0,5; 4-этилциклогексен-1, $C_{13}H_{14}Cl_6$, 82, 160—163 / 0,8; гексен-1, $C_{11}H_{12}Cl_6$, 60, 145—148 / 1,8; гептен-1, $C_{12}H_{14}Cl_6$, 50, 150—152 / 0,7; октен-1, $C_{13}H_{16}Cl_6$, 35, 148—151 / 0,1. XIII присоединяет I при нагревании, образуя аддукт $C_{15}H_6Cl_{12}$, т. пл. ~300°; так как VII не реагирует с I при нагревании, авторы считают, что I присоединяется по двойной связи негалоидозамещ. циклопентенового кольца XIII. 27 г I и 50 г IV нагревают 6 суток при 155°, избыток IV и I отгоняют при 10 мм, остаток обрабатывают смесью метилкетон-CH_3OH, отфильтровывают аддукт $C_{21}H_8Cl_{12}$, выход 20%, т. пл. 216° (из петр. эф.), из фильтрата выделяют аддукт $C_{15}H_8Cl_6$, выход менее 1%, т. пл. 160°. Из 55 г I и 18 г V при нагревании в течение 2 или соответственно 14 суток получают аддукты $C_{24}H_{10}Cl_{12}$, выход 11%, т. пл. 240°, и $C_{34}H_{10}Cl_{24}$, выход менее 1%, т. пл. выше 300° Подобно XIV из II и XVI синтезируют $C_{11}H_8Cl_4F_2$, выход 75%, т. кип. 109—114° / / 0,3 мм. Прибавляя V к горячему р-ру малеинового ангидрида (XVII) в толуоле (4 часа), получают аддукт, который переводят в к-ту $C_9H_4O_4Cl_2F_2$, выход 55%, т. пл. 182°. II и бензохинон взаимодействуют при 45°, выход $C_{11}H_4O_2Cl_4F_2$ 40%, т. пл. 123—124° (из сп.). 6 г пентахлорциклопентадиена (XVIII) смешивают с 3,5 г VI, аддукт выделяют подобно XIII, т. пл. 145—160°. Аддукт XVIII с XVII т. пл. 175°. А. Х.

54370. Окисление углеводородов кислородом. Окисление фенилциклогексана и дициклогексила. **Эвентова М. С., Мейланова Д. Ш.**, Вестн Моск. ун-та, 1955, № 10, 103—109

Изучено окисление фенилциклогексана (I) и дициклогексила (II) O_2 при нормальном давлении и 175°. Из продуктов окисления I выделены C_6H_5COOH, глутаровая к-та (III), газообразные метановые углеводороды, CO_2, CO, вода, небольшие кол-ва HCOOH, адипиновой к-ты (IV), C_6H_5OH и большое кол-во смолы. По мнению авторов, промежуточным продуктом окисления I является 1,2-дигидроперекись 1-фенилциклогексана, при разложении которой образуется δ-бензоил-*н*-валериановая к-та, окисление последней приводит к C_6H_5COOH, III, фенолу и IV. Остальные продукты образуются вследствие окислительного крекинга I. Из продуктов окисления II выделены HCOOH, $(COOH)_2$ III, IV, циклогексанкарбоновая к-та (V) циклогексанон (VI), смолы, газообразные метановые углеводороды, CO, CO_2 и вода. Промежуточным продуктом окисления, по мнению авторов, является 1,2-дигидроперекись 1-циклогексилциклогексана, разложение которой приводит к δ-гексагидробензоил-*н*-валериановой к-те, последняя, окисляясь, дает III, IV, V и VI. Показано, что V при окислении (вероятно, по аналогичному механизму) превращается в смесь III, $(COOH)_2$, CO_2 и IV. С увеличением числа нафтеновых циклов в молекуле окисляемого углеводорода возрастает кол-во кислых продуктов окисления. Сочетание нафтенового и ароматич. циклов способствует смолообразованию. М. К.

54371. Реакции изомерных изопропил-2-галогенотропонов со спиртовым аммиаком. **Нодзоэ, Сэто, Сато** (Reactions of isomeric isoprpyl-2 halotropones with alcoholic ammonia. Nozoe Tetsuo, Seto Shûichi, Satô Teruko), Proc. Japan. Acad., 1954, 30, № 6,473— 477 (англ.)

При действии спирт. р-ра или жидкого NH_3 на изопропил-2-хлортропоны с изопропильной группой в 4-(I), 5-(II) и 6-(III) положении, аминогруппа входит не в положение 2. а в 7. Это затрудняет доказательство структуры галоидзамещ. тропонов через аминотропоны. Изучено бромирование аминотропонов. Охлажд. льдом этанольный р-р исходного соединения насыщают NH_3 и выдерживают при ~20°. Таким путем получают: из III — амид *м*-изопропилбензойной к-ты (IV, V — к-та), выход почти колич., т. пл. 96° (при щел. гидролизе дает V, т. пл. 47—48°), аминотропона не обнаружено; из I — IV и 2-амино-5-изопропилтропон (VI), выход 30%, т. пл. 125—126° (при щел. гидролизе дает γ-туяплицин); из II — амид *п*-изопропилбензойной к-ты (VII), выход 22%, т. пл. 153°, и 2-амино-4-изопропилтропон (VIII), выход 75%, т. пл. 105°; пикрат, т. пл. 134°; из изопропил-2-бромтропонов, полученных из смеси метиловых эфиров гинокитиола, образовалась смесь IV и VI; как 2-хлор-, так и 2-бромтропон дают бензамид и 2-аминотропон. При действии жидкого NH_3 из смеси III и I получены IV и VI; из II — VII и VIII. При бромировании VIII в $CHCl_3$ образуется масло, предположительно 2-амино-7-бром-4-изопропилтропон (при гидролизе спирт. щелочи дает 7-бромгинокитиол, т. пл. 56°) и в-во с т. пл. 186—186,5°, вероятно 2-амино-5,7-дибром-4-изопропилтропон (при гидролизе дает 5,7-дибромгинокитиол, т. пл. 96°). Гидролиз в-ва, полученного бромированием 2-амино-6-изопропилтропона, приводит к 3,7-дибромгинокитиолу. Э. Б.

54372. Синтез и реакции виниленового эфира угольной кислоты. **Ньюман, Аддор** (Synthesis and reactions of vinylene carbonate. Newman Melvin S., Addor Roger W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 14, 3789—3793 (англ.)

Виниленовый эфир угольной к-ты $\overline{CH = C(H)OC(O)O}$ (I) синтезирован из хлорэтиленкарбоната (II) действием $(C_2H_5)_3N$. Строение I подтверждено ИК-спектром, каталитич. гидрированием и гидролизом до глиоксаля. Осуществлена диеновая конденсация I с бутадиеном-1,3 (III), 2,3-диметилбутадиеном-1,3 (IV), циклопентадиеном (V), гексахлорциклопентадиеном (VI), фураном (VII) и антраценом (VIII). Соответственно получены циклич. карбонаты *цис*-циклогексендиола-4,5 (IX), *цис*-1,2-диметилциклогексендиола-4,5 (X), *эндо-цис*-бицикло-[2,2,1]-гептен-5-диола-2,3 (XI), *цис*-1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептен-5-диола-2,3 (XII), *экзо*- и *эндо*-7-оксабицикло-[2,2,1]-гептен-5-диолов-2,3 (XIII), *цис*-9,10-дигидро-9,10-этаноантраценднола-11,12 (XIV). Из I и VII, помимо XIII, образуется «диаддукт», которому авторы придают строение XV, и смесь полимерных аддуктов аналогичного строения. Конденсация XIII с VI приводит к циклич. карбонату 5,6,7,8,9,9-гексахлор-1,2,3,4,4a,5,8,8a-октагидро-1,4-эпокси-5,8-метанонафталиндиола-2,3 (XVI). Строение аддуктов доказывалось гидролизом их до соответствующих гликолей и ИК-спектрами. При хло

рировании этиленкарбоната (**XVII**) (см. РЖХим, 1953,6388) кроме **II**, образуется также 1,2-дихлорэтиленкарбонат (**XVIII**), из **XVIII** действием Zn-пыли получают **I**, выход 29%. К 1,22 моля **II** в 150 *мл* абс. эфира (перемешивание) прибавляют 1,53 моля $(C_2H_5)_3N$ (4 часа), кипятят 39 час., фильтруют, из фильтрата получают **I**, выход 71,6%, т. кип. 73—74° / 32 *мм*, т. пл. 22,0°, $n^{25}D$ 1,4190, d_4^{25} 1,3541. **I** полимеризуется при нагревании с $C_6H_5 \cdot COOOH$. Гидрируют **I** над 5%-ным Rh/Al_2O_3 (21 час, 20°, 3 *ат*), выход **XVII** 76%. **I** нагревают несколько

XI Y=CH₂ XIII Y=O

XV X₁=X₂=O, R=H XVI X₁=CCl₂, X₂=O, R=Cl

минут с водн. NH_3, нейтрализуют и добавляют избыток $C_6H_5NHNH_2$, выпадает фенилозазон глиоксаля. Аналогично из **XVIII**, конц. водн. NH_3 и водн. р-ра 2,4-динитрофенилгидразина получают 2,4-динитрофенилозазон глиоксаля, т. пл. ~320° (разл.). 2,64 *г* **XVIII** и 5,7 *г* этиленгликоля кипятят 4 часа в 6 *мл* C_6H_6, дробной кристаллизацией из эфира получают *цис*- и *транс-бис*-этиленацетали глиоксаля, т. пл. 111—113° и 134,6—135,6° соответственно. К кипящему р-ру 8 *г* **I** в 50 *мл* CCl_4 прибавляют в течение 140 мин. 15 *г* Br_2, кипятят 1 час, выход дибромэтиленкарбоната 94%, т. кип. 96—97° / 10—11 *мм*, т. пл. 29°, $n^{33,7}D$ 1,5288, $d_4^{33,7}$ 2,2824. К р-ру 8,0 *г* **II** в 60 *мл* смеси *трет*-C_4H_9OH-эфира (1 : 1) приливают по каплям 50 *мл* 1,23 *М* р-ра *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH; выдерживают 22 часа при 0° и 1 час при 25°, смесь нейтрализуют, из фильтрата получают 0,59 *г* 3-*трет*-бутокси-2,5-диоксациклопентан, т. кип. 128—130° / 5—6 *мм*, т. пл. 73,2—74° (из петр. эф.). Смесь 19,3 *г* **I**, 4,7 *г* **III**, 0,1 *г* гидрохинона и 5,4 *г* C_6H_6 нагревают в запаянной трубке (19 час., 173—175°, в атмосфере N_2), выход **IX** 26%, т. кип. 130—133° / 3—4 *мм*, т. пл 52,4—53,2° (последовательно из хлф.-петр. эф. (1 : 2), эф. и эф.-петр. эф. с т. кип. 35—40° (5 : 1)). Аналогично получают другие аддукты. Ниже последовательно перечислены кол-во **I** в *г*, диен и его кол-во в *г*, кол-во C_6H_6 в *г*, т-ра р-ции в °С, время р-ции в час., аддукт выход, в %, т. кип. и т. пл. в °С: 4,29, **IV** 1,08, 1,1, 175—185°, 15, **X**, 61, 132—134 / 2—3 *мм*, 57,1—57,7; 4,5, **V** 1,07, 1,170—177, 16, **XI**, 77, —, 114,4—115; 13, **VI**, 8,2,5, 177—183, 26, **XII**, 80, —, 241—242,8; 25, **VII** 4, —, 123—127, 21, **XIII**, 23 (0,15 *г экзо*- и 0,78 *г эндо*-изомера, т. пл. 137—137,7° и 148,8—149,6° соответственно); 2,06, 0,52, 4, 160—170, 12, **XIV**, 88, —, 259—259,6. При синтезе **XIII** из фракции, кипящей выше 165° / 2 *мм*, выделяют 0,74 *г* **XV**, т. пл. 241,8—242,2°. При проведении синтеза **XIII** в избытке **VII** или при взаимодействии **XIII** с **VII** при 135° (20 час.) образуются **XV** и смесь полимерных аддуктов, т. пл. 230—300°. 0,34 *г эндо*-**XIII**, 2 *мл* C_6H_6 и 0,66 *г* **VI** нагревают (21 час, 155—160°), разбавляют 10 *мл* C_6H_6, р-р обесцвечивают Al_2O_3, упаривают, добавляют петр. эфир, выпадает **XVI**, выход 85%, т. пл. 200,0—200,6° (из петр. эф.-бзл.). Щел. гидролизом **IX** с 10%-ным КОН получают *цис*-циклогексендиол-4,5, выход 97%, т. пл. 80,3—81,1° (из петр. эф.-бзл.), гидрированием которого в спирте над PtO_2 получают *цис*-циклогексендиол-1,2, т. пл. 98—99°. Гидролиз **X** 40%-ным NaOH приводит к *цис*-1,2-диметилциклогексендиолу-4,5, выход 96%, т. пл. 86,6—87,4° (из CCl_4); его диацетат, т. кип. 121—123° / 3—4 *мм*, при пропускании через трубку, наполненную стеклянными бусами (490—500°, 3 часа, ток N_2), дает *о*-ксилол. Щел. гидролизом **XI** переводят в *эндо-цис*-бицикло-[1,2,2]-гептен-5-диол-2,3, выход 86%, т. пл. 173—177°, гидрированием которого над Pt получают *эндо-цис*-бицикло-[1,2,2]-гептандиол-2,3, т. пл. 210,6—212,4°, окисление которого $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ приводит к *цис*-циклопентандикарбоновой-1,3 к-те, т. пл. 119—121° (из бзл.-петр. эф.). Щел. гидролиз *эндо*-**XIII** 5%-ным КОН дает *цис*-оксабицикло-[1,2,2]-гептен-5-диол-2,3 (*цис*-**XIX**), выход 100%, т. возг. 100° / 10 *мм*, т. пл. 147—152°. Смесь *экзо*- и *эндо*-**XIII** гидролизуют аналогично, получают **XIX** с т. пл. 85—122°, гидрирование которого приводит к смеси оксабицикло-[1,2,2]-гептандиолов-2,3, дающую при нагревании (2 часа до 75—80°) с HNO_3 (*d* 1,42), *цис*-тетрагидрофурандикарбоновую-2,5 к-ту, т. пл. 124—126°. 0,18 *г* смеси *экзо*- и *эндо*-**XIII** нагревают 2 суток с 5 *мл* 48%-ной HBr, выход пирокатехина 50 *мг*, т. пл. 101—103°. Гидролиз **XIV** подобно **X** приводит к *цис*-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацендиолу-11,12, т. пл. 201,9—202,7°. Окисление последнего $H_2Cr_2O_7$ дает *цис*-9,10-дигидроантрацендикарбоновую-9,10 к-ту, т. пл. 281—284°. А. Х.

54373. Гомогенное деструктивное гидрирование изопропилбензола при высоких давлениях водорода. Г о н и к б е р г М. Г., Н и к и т е н к о в В. Е., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 56—66

Гомогенное деструктивное гидрирование (ГДГ) изопропилбензола (**I**) проводилось в качающемся автоклаве емк. ~105 *мл* при 452 и 475° и начальном давл. H_2 (*P*) равном 50—300 *ат* и рабочем давлении 170—680 *ат*. Повышение *Р* и т-ры увеличивает скорость суммарного превращения **I**. С ростом Р выход C_6H_6 и пропана увеличивается, а толуола, этилбензола, CH_4 и непредельных углеводородов — уменьшается. При низких *Р* образуются также *н*-пропилбензол, дифенил и нафталин. Предполагается, что первичным актом ГДГ является радикальный распад: $I \rightarrow C_6H_5CHCH_3 + CH_3$. В дальнейшем следуют р-ции образовавшихся радикалов с H_2 и р-ции атомов Н с **I**. Г. К.

54374. Изучение диенового синтеза. Сообщение XLII. О диеновом синтезе с несимметричными диенофилами. Получение некоторых 1,2-дизамещенных диенов и их применение в диеновом синтезе. А л ь д е р, Х а й д н, Х е й м б а х, Н ё й ф а н г (Zur Kenntnis der Dien-Synthese. XLII. Mitteilung. Darstellung einiger 1,2-disubstituierter Diene und ihre Verwendung zu Dien-Synthesen. Zur Kenntnis der Dien-Synthese mit unsymmetrischen Addenden. A l d e r K u r t, H a y d n J o s e p h, H e i m b a c h K a r l, N e u f a n g K a r l), Liebigs Ann. Chem., 1954, 586, № 1/2, 110—137 (нем.)

Описан синтез диенов типа RCH = CR′CH = CH_2 (**Iа — г**) (здесь и в дальнейшем **а**, R = C_3H_5, R′ = CH_3; **б** R = C_6H_5, R′ = C_2H_5; **в**, R = R′ = C_6H_5; **г**, R = CH_3, R′ = C_6H_5) дегидратацией RCH = CR′CHOHCH₃ (**II**), образующихся из CH_3MgBr и RCH = CR′CHO (**III**). (**Iд**) (здесь и далее **д**, R = C_6H_5, R′ = $COOCH_3$) получен конденсацией кротонового ангидрида (**IV**) и C_6H_5CHO (**V**) с последующей этерификацией полученной к-ты. При р-ции **I** с малеиновым ангидридом (**VI**) образуются ангидриды замещ. тетрагидрофталевой к-ты OCOCH₂CHRCR′ = CHCH₂CH₂CO (**VII**) и после омыления — соответствующие к-ты (**VIII**). Все **VII**, кроме **VIIд**, при дегидрировании с S превращаются в соответствующие замещ. фталевые к-ты (**IX**). Положение двойной связи в **VII** подтверждено на примере **VIIа-б** окислением HNO_3 в 1-*n*-нитрофенилбутантетракарбоновую-1, 2, 3, 4 к-ту (**X**); в случае **VIIд** озонолиз ведет к 1-фенилбутантетракарбоновой-1, 2, 3, 4 к-те (**XI**). Продукты присоединения **VI** к **I** обладают нацело *цис*-конфигурацией (А); при присоединении хлорангидрида

фумаровой к-ты (**XII**) к **I** образуются *транс*-формы-**I** (Б). Перегруппировка как А-, так и Б-форм приводит к нацело *транс*-изомеру (В). При термич. изомеризации образуется *нео-цис*-форма (Г). При р-ции **I** с акриловой к-той (**XIII**) образуются замещ. тетрагидробензойные к-ты $\overline{\text{RHCCHR}' = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}}\text{HCOOH}$ (**XIV**). Положение двойной связи **XIV** доказано их окислением HNO_3 в 1-*п*-нитрофенилбутантрикарбоновую-1,2,4 к-ту (**XV**), ее циклизацией в 2-(*п*-нитрофенил)-циклопентанон-1-карбоновую-3 к-ту (**XVI**) и озонированием.

А R′ $\frac{\text{R COOH COOH}}{}$; *Б* R′ $\frac{\text{R COOH}}{\text{COOH}}$

В R′ $\frac{\text{R} \quad \text{COOH}}{\text{COOH}}$; *Г* R′ $\frac{\text{R}}{\text{COOH} \quad \text{COOH}}$

Положение заместителей в **XIVa** подтверждено дегидрированием в 2-R-3-R′C_6H_3COOH (**XVIIa**), при окислении которой образуется 2-фенилизофталевая к-та (**XVIII**), циклизующаяся в флуоренонкарбоновую-4-к-ту (**XIX**). При р-ции **I** с пропиоловой к-той (**XX**) получаются замещ. $\Delta^{3,6}$-дигидробензойные к-ты $\overline{\text{CH}_2\text{CH} = \text{CR}'\text{CHRC(COOH)} = \text{C}}\text{H}$ (**XXI**), строение которых доказывают дегидрированием в соответствующие замещ. бензойные к-ты. Частичным гидрированием **XXIa** получена 2-фенил-3-метил-Δ^6-тетрагидробензойная к-та (**XXII**). По аналогии с монозамещ. в положение 1 или 2 диенами авторы считают, что при присоединении к несимметричным диенофилам в результате конкурирующего влияния заместителя R способствует образованию аддуктов вицинального типа **XI**, R′ облегчает образование изомерных в-в. К 250 ч. **V** и р-ру 15 ч. KOH в 380 ч. спирта приливают по каплям (5 час., 10°) 100 ч. C_2H_5CHO, выделяют **IIIa**, выход 81%. К р-ру CH_3MgBr (из 100 *г* CH_3Br, 26 *г* Mg и 300 *мл* абс. эфира) прибавляют 120 *г* **IIIa**, после обычной обработки получают **IIa**, т. кип. 135°/12 *мм*. Аналогично получены (указан выход в % и т. кип. в °С/*мм*): **IIб**, 78,8, 140—141/13; **IIв**, 87, 164/4; **IIг**, 80, 118/13. К **IIa** добавляют немного $KHSO_4$ и гидрохинон, отгоняют в вакууме, из дистиллата извлекают эфиром **Ia**, т. кип. 105°/15 *мм*. Аналогично получены (те же показатели): **Iб**, 70, 104/13; **Iв**, 70, —, т. пл. 57° (из CH_3OH); **Iг**, 78, 72—73/12. К 12 *г* **Ia** добавляют р-р 8,4 *г* **VI** в 30 *мл* C_6H_6 и 0,13 *г* гидрохинона, через 24 часа отгоняют в вакууме р-ритель и отделяют **VIIa** выход 61,4%, т. пл. 98° (из лигр.), При кипячении **VIIa** с водой получают **VIIIa** (форма А). т. пл. 219° (из этилацетата-лигр.; (Э-Л). Диметиловый эфир (из к-ты и CH_2N_2) нагревают с избытком 10%-ного р-ра CH_3ONa и получают **VIIIa** (форма Г), т. пл. 203° (из Э-Л). К 12 *г* **Ia** в 30 *мл* эфира добавляют 12 *г* **XII**, через 12 час. отгоняют в вакууме избыток **XII** и гидрируют до **VIIIa** (форма Б), выход 60%, т. пл. 212° (из Э-Л). К 4 *г* формы А добавляют 48 *мл* HNO_3 (*d* 1,44) при т-ре не выше 50°, через несколько дней отделяют **X**, т. пл. 210° (разл., Э-Л). 1 *г* **VIIa** в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,6 *г* SeO_2 кипятят 5 час., из фильтрата после отгонки р-рителя в вакууме получают ангидрид **IXa**, выход 85%, т. пл. 163° (из лигр.). 10 *г* **Ia**, 5 *г* **XIII**, 0,1 *г* гидрохинона и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 18 час., отгоняют в вакууме р-ритель и избыток **XIII**, выход **XIVa** 75%, т. пл. 133° (из Э-Л). К 2 *г* **XIVa** прибавляют 24 *мл* HNO_3 (*d* 1,44) (т-ра не выше 50°), отделяют **XV**, т. пл. 216° (разл из Э-Л). При кипячении **XV** с $(CH_3CO)_2O$ образуется **XVI**, т. пл. 177° (из этилацетата). 3,2 *г* **XIVa** нагревают с 0,8 *г* S при 230° и недолго при 260°; выделяют **XVIIa**, т. пл. 154° (из воды). К 0,7 *г* **XVIIa** добавляют 10 *мл* $SOCl_2$, полученный хлорангидрид извлекают 25 *мл* CS_2, р-р прибавляют к 0,5 *г* $AlCl_3$ в 25 *мл* CS_2, кипятят 1 час, после обычной обработки получают 4-метилфлуоренон, т. пл. 78° (из лигр.). 1 *г* **XVIIa** в р-ре соды окисляют при нагревании $KMnO_4$, выделяют **XVIII**, т. пл. 282° (из воды). Р-р 1 *г* **XVIII** в 5 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают, добавляют 15 *мл* воды и получают **XIX**, т. пл. 222°; диметиловый эфир, т. пл. 128° (из CH_3OH). Смесь 9 *г* **Ia**, 4 *г* **XX**, 20 *мл* толуола и небольшого кол-ва гидрохинона нагревают 2 часа до кипения, при охлаждении выпадает **XXIa**, т. пл. 170° (из лигр.). Аналогично получены (указана т. пл. в°С): **XXIб**, 132 (из разб. CH_3OH); **XXIв**, 182 (из бзл.); **XXIг** (в смеси с изомерной 3-метил-4-фенил-$\Delta^{1,4}$-дигидробензойной к-той), 151 (из разб. CH_3OH). Гидрируют **XXIa** в лед. CH_3COOH над PtO_2 и получают **XXII**, т. пл. 166° (из лигр.-петр. эф.). Из **Iб** и **VI** аналогично **VIIa** получают **VIIб**, выход 75%. т. пл. 82° (из Э-Л). **VIIб** обрабатывают р-ром соды и HCl и осаждают форму А, т. пл. 206° (разл., из воды): 1 *г* А нагревают на масляной бане (20 мин., 280°), обрабатывают разб. р-ром соды, выделяют форму Г, выход 20%, т. пл. 158° (из Э-Л). Аналогично форме В **VIIa** из диметилового эфира формы А получают **VIIб**, форма В., т. пл. 184° (из этилацетата). Из **Iб** и **XII** получают **VIIIб**, форма Б, т. пл. 203° (из Э-Л). 2 *г* **VIIб** нагревают с 0,5 *г* S при 220° и получают **IXб**, т. пл. 183° (разл.; из воды); ангидрид, т. пл. 81° (из лигр). Из **Iб** и **XIII** кристаллизацией из Э-Л выделяют *цис*-**XIVб**, т. пл. 144°, и *транс*-**XIVб**, т. пл 99°, общий выход 50,4%, соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 6 : 1. *Цис*-**XIVб** при 280° переходит в *транс*-**XIVб**. При обработке р-ром CH_3ONa из метилового эфира *цис*-**XIVб** получают *транс*-изомер. 2 *г* *цис*-**XIVб** озонируют в этилацетате и получают 4-фенил-5-кетопентандикарбоновую-1,3 к-ту, т. пл. 151° (из Э-Л). При дегидрировании **XIVб** (*цис*- и *транс*-) с S или с SeO_2 получают **XVIIб**, т. пл. 159° (из воды), нагреванием которой с конц. H_2SO_4 получен 4-этилфлуоренон, т. пл. 57° (из лигр.). Смесь 9 *г* **Iб**, 4 *г* HC≡CCHO (**XXIII**), 0,2 *г* гидрохинона и 10 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа и перегонкой выделяют замещ. дигидробензольдегид, $\overline{\text{CH}_2\text{CH} = \text{CR}'\text{CHRC (CHO)} = \text{C}}\text{H}$ (**XXIVб**), выход 9,5 *г*, т. кип. 183—184°/22 *мм*; семикарбазон, т. пл. 228° (из CH_3OH). Аналогично получен **XXIVв**, т. кип. 210—215°/15 *мм*; семикарбазон, т. пл. 229° (из CH_3OH). Из **Iв** и **VI** получен **VIIв**, выход 80%, т. пл. 157° (из этилацетата). Аналогично **VIIIa** получают форму А **VIIIв**, т. пл. 206° (из этилацетата), и форму Г, т. пл. 164° (из этилацетата). Из 9 *г* **Iв** и 6,5 *г* **XII** получают *транс*-**VIIIв**, т. пл. 218° (из лигр.). Из **VII в** и S при 230° получают **IXв**, т. пл. 200° (разл.; из воды); ангидрид, т. пл. 150° (из Э-Л). Из 12 *г* **Iв** и 6 *г* **XIII** получено 9 *г* *цис*-**XIVв**, т. пл. 176° и 3 *г* *транс*-**XIVв**, т. пл. 148°. При нагревании до 280° *цис*-кислота переходит в *транс*-кислоту. Оба изомера при дегидрировании дают **XVIIв**, т. пл. 161° (из CH_3OH), из которой действием конц. H_2SO_4 получают 4-фенилфлуоренон, т. пл. 112° (из CH_3OH). **XVIIв** получен также действием SeO_2 на **XXIв** в лед. CH_3COOH. Смесь 2 молей **V**, 1 моля **IV** и 2 молей $(C_2H_5)_3N$ нагревают (2 часа 110°), прибавляют р-р соды, извлекают эфиром и осаждают конц. HCl 1-фенилбутадиенкарбоновую-2 к-ту, выход 37%, т. пл. 92° (из воды), из которой р-цией с избытком $(CH_3)_2SO_4$ получают **Iд**, выход 81%, т. кип 144—145°/12 *мм*. К р-ру 5 *г* **Iд** в 50 *мл* ксилола добавляют 0,2 *г* ди-(α-фенэтил)-гидрохинона (**XXV**) и небольшой избыток **VI**, кипятят 20 час., отгоняют р-ритель, нагревают с р-ром соды 2 часа до кипения, извлекают эфиром, конц. HCl осаждают **VIIд**, выход 89%, т. пл, 184—185° (из воды); свободная к-та, т. пл. 246—247° (из воды), при р-ции которой с CH_2N_2 в CH_3OH получают метиловый эфир **VIIIд**, форма А, т. пл. 137—138° (из CH_3OH). перегруппировывается при действии 10%-ного р-ра CH_3ONa (этерификация CH_2N_2) в форму В, т. пл. 110° (из лигр.). Форма В получена также

изомеризацией А с конц. HCl с последующей этерификацией. 1,6 *г* свободной к-ты растворяют в 100 *мл* этилацетата и озонируют 5 час., испаряют на воздухе р-ритель, добавляют 20 *мл* лед. CH_3COOH и несколько капель H_2O_2, выход **XI** 80%, т. пл. 196—197° (из CH_3CN); тетраметиловый эфир, т. пл. 102—103° (из петр. эф.). Смесь 2,5 *г* **Iд** в 50 *мл* ксилола, 1,9 *г* диметилового эфира фумаровой к-ты и 0,1 *г* **XXV**, кипятят 20 час., отгоняют р-ритель в вакууме, прибавляют CH_3OH, из фильтрата, через несколько дней (~20°) получают *транс*-метиловый эфир **VIIIд**, выход 75%, т. пл. 76—77° (из петр. эф.), с CH_3ONa перегруппировывается в форму В. 17,5 *г* **Iд** и 0,2 *г* **XXV** растворяют в 60 *мл* ксилола, кипятят 20 час., прибавляя каждые 5 час. по 2,5 *г* **XIII**, отгоняют р-ритель, растворяют в CH_3OH, кипятят 3 часа с избытком $(CH_3)_2SO_4$ и получают метиловый эфир **XIVд**, выход 62%, т. кип. 129—132°/0,005 *мм*, т. пл. 67—68° (из лигр.); свободная к-та, т. пл. 236—237° (из CH_3CN). 3,5 *г* свободной к-ты нагревают 2 часа при 200° с Br_2, после обычной обработки выделяют **XVIII**. К р-ру 4 *г* свободной к-ты в 50 *мл* хинолина добавляют 1 *г* хромита меди, нагревают при 235° в N_2, добавляя каждые 2 часа еще по 0,5 *г* катализатора, через 6 час. выделяют **XIV** ($R = C_6H_5$, $R' = H$), т. пл. 97—98° (из петр. эф.), очищена через метиловый эфир, т. кип. 154—156°/13 *мм*. 2 *г* свободной к-ты из **XIVд** в 20 *мл* CH_3OH гидрируют над Ni (250 *ат*, 210°, 7 час.), после этерификации CH_2N_2 получают диметиловый эфир 2-фенилгексагидроизофталевой к-ты; дианилид, т. пл. 328—330°. При озонировании свободной к-ты из **XIVд** образуется 1-фенилбутантрикарбоновая-1, 2, 4 к-та, т. пл. 194—195° (из CH_3CN). Из 7 *г* **Iг** и 5,1 *г* **VI** в обычных условиях получен **VIIг**, выход 92%, т. пл. 167° (из этилацетата) и после дегидрирования (S 220° и 15 мин. 240—250°) — **IXг**, выход 74%, т. пл. 184—185° (разл.; из этилацетата). Нагреванием 20 *г* **Iг** и 12 *г* **XIII** в 35 *мл* C_6H_6 (5 час.) получают смесь **XIVг** и 3-метил-4-фенил-Δ^4-тетрагидробензойной к-ты, общий выход 76%, т. пл. 129—130° (из лигр.); смесь растворяют в эфире и этерифицируют CH_2N_2, выход метиловых эфиров 90%, т. кип. 174—180°/13 *мм*. 6,3 *г* смеси метиловых эфиров дегидрируют с 1,82 *г* S, выход продукта дегидрирования 74%, т. кип. 186—190°/13 *мм*. Последний омыляют р-ром KOH в CH_3OH и выделенную смесь к-т разделяют кристаллизацией из водн. CH_3OH; получают **XVIIг**, т. пл. 160° и 3-метил-4-фенилбензойную к-ту (**XXVI**), т. пл. 146°. При окислении **XVIIг** в р-ре соды насыщ. р-ром $KMnO_4$ получают 3-фенил-*о*-фталевую к-ту; ангидрид, т. пл. 150—151° (из лигр.). При окислении **XXVI** $KMnO_4$ образуется 4-фенилизофталевая к-та, т. пл. 245—246° (из разб. CH_3OH), которую нагревают с 10-кратным кол-вом H_2SO_4 и получают флуоренонкарбоновую-2 к-ту, возгоняется выше 335°; метиловый эфир, т. пл. 181° (из CH_3OH). 5 *г* **Iг** нагревают с насыщ. на холоду эфир. р-ром SO_2 (100°, 10 час.), выход 1-метил-2-фенилбутадиенсульфона (**XXVII**) 75%, т. пл. 93° (из воды), который разлагается на компоненты при 144°. При р-ции **XXVII** и **VI** (150°), образуется **VIIг**, выход 96%. Нагревают **XXVII** с избытком **XIII** (150°, 5 час.) и получают те же продукты, что и при р-ции **Iг** с **XIII**. Сообщение XLI см. РЖХим, 1955, 48864. Е. К.

54375. Изучение диенового синтеза. Сообщение XLIII. О диеновом синтезе с несимметричными диенофилами. Диеновый синтез с 2,3-несимметрично замещенными диенами. Альдер, Хеймбах, Нейфанг (Zur Kenntnis der Dien-Synthese. XLIII Mitteilung. Dien-Synthesen mit unsymmetrisch in 2,3-Stellung substituierten Dienen. Zur Kenntnis der Dien-Synthese mit unsymmetrischen Addenden. Alder Kurt, Heimbach Karl, Neufang Karl), Libigs Ann. Chem., 1954, **586**, № 1/2, 138—146 (нем.)

Проведен диеновый синтез 2-метил-3-фенилбутадиена (**I**) и 3-хлор-2-метилбутадиена (**II**) с акриловой к-той (**III**) с целью выяснения влияния замещающих групп на конфигурацию продуктов присоединения. При взаимодействии **I** и **III** получена смесь 3-метил-4-фенил-Δ^3-тетрагидробензойной (**IV**) и 4-метил-3-фенил-Δ^3-тетрагидробензойной (**V**) к-т, из которой после дегидрирования их эфиров серой и последующего омыления выделены соответственно 3-метил-4-фенилбензойная (**VI**) и 4-метил-3-фенилбензойная (**VII**) к-ты в соотношении 4 : 3. При взаимодействии **I** с пропиоловой к-той (**VIII**) выделено 4 ч. 3-метил-4-фенил-$\Delta^{3,6}$-дигидробензойной (**IX**) и 3 ч. 4-метил-3-фенил-$\Delta^{3,6}$-дигидробензойной (**X**) к-т. Нагреванием **IX** и **X** с серой получены соответственно **VI** и **VII**. Для доказательства строения, **VI** и **VII** окислены щел. р-ром $KMnO_4$ соответственно до 4-фенилизофталевой (**XI**) и 3-фенилтерефталевой (**XII**), т. пл. 277—278°, (из водн. CH_3OH) к-т, а затем **XI** и **XII** подвергнуты циклизации (нагревание с конц. H_2SO_4). Из **XII** получена при этом флуоренонкарбоновая-3 к-та, т. пл. 285° (из водн. CH_3OH), а из **XI** — флуоренонкарбоновая-2 к-та, метиловый эфир, т. пл. 181°. Присоединением к **I** SO_2 получен сульфон $CH_2C\cdot(CH_3) = C(R)CH_2SO_2$ (**XIII**), где $R = C_6H_5$. При нагревании **XIII** выделяется **I**, который, реагируя с **III** в момент выделения, также дает **IV** и **V** в соотношении 4 : 3. Неустойчивый **II** был применен в виде сульфона **XIII**, где R = Cl (**XIV**). Аддукт **II** и **III** на 90% состоял из 4-хлор-3-метил-Δ^3-тетрагидробензойной к-ты (**XV**), второй изомер выделить не удалось. Строение **XV** доказано гидрированием над скелетным Ni, причем выделена 3-метилциклогексанкарбоновая к-та, и анилид, т. пл. 103° (из водн. CH_3OH). По силе *н*-ориентации по отношению к COOH-группе в р-ции диенового синтеза исследованные заместители располагаются в ряд: $Cl > C_6H_5 > CH_3$. 20 *г* фенилацетона кипятят 4 часа с 17 *г* SeO_2 в 100 *мл* диоксана и выделяют метилфенилглиоксаль (**XVI**), выход 13 *г*, т. кип. 110—115°/15 *мм*. Из 50 *г* **XVI** и CH_3MgBr (32 *г* Mg, 125 *г* CH_3Br и 350 *мл* абс. эфира) получают 2-метил-3-фенилбутандиол-2,3 (**XVII**), т. пл. 87° (из лигр.). 50 *г* **XVII** перегоняют (80—95°/150 *мм*) в присутствии гидрохинона (**XVIII**) и $KHSO_4$ и выделяют **I**, выход 30 *г*, т. кип. 95°/24 *мм*. При кипячении 3 *г* **I** в 5 *мл* C_6H_6 с 2 *г* малеинового ангидрида выделяют ангидрид 4-метил-5-фенил-Δ^4-тетрагидро-*о*-фталевой к-ты (**XIX**), т. пл. 91° (из этилацетата-лигр.). Для доказательства строения **XIX** нагревают с S (2 часа, 220°) и выделяют ангидрид 4-фенил-5-метилфталевой к-ты (**XX**), т. пл. 131° (из этилацетата-лигр.). 5 *г* **I** кипятят 8 час. с 5 *г* диметилового эфира ацетилендикарбоновой к-ты в присутствии **XVIII** в 15 *мл* C_6H_6 и выделяют диметиловый эфир 4-фенил-5-метилциклогексадиен-1,4-дикарбоновой-1,2 к-ты (**XXI**) т. кип. 220—235°/22 *мм*, т. пл. 56° (из CH_3OH). При нагревании **XXI** со спирт. KOH (100°) получают 4-фенил-5-метилциклогексадиен-1,4-дикарбоновую-1,2 к-ту (**XXII**), т. пл. 216° (из этилацетата-лигр.). Нагревание **XXII** с S приводит к **XX**. 7 *г* **I** кипятят 6 час. с 4 *г* **III** в 20 *мл* $C_6H_5CH_3$ в присутствии **XVIII**, р-ритель отгоняют, смесь **IV** и **V** этерифицируют и нагревают (200—220° 2 часа и 250° 30 мин.) порциями 1—1,5 *г* с рассчитанным кол-вом S; после омыления спирт. р-ром KOH, отгонки спирта и экстракции эфиром водно-щел. р-р при охлаждении обрабатывают р-ром $KMnO_4$, подкисляют HCl (к-той) и дробной кристаллизацией из водн. CH_3OH выделяют **VI**, т. пл. 142°, и **VII**, т. пл. 216°. 4 *г* **I** кипятят 3 часа с 2 *г* **VIII** в 8 *мл* $C_6H_5CH_3$ в присутствии **XVIII** и после дробной кристаллизации из этилацетата + лигроин выделяют **X**, выход 1,5 *г*, т. пл. 219°, и **IX**, выход 1,7 *г*, т. пл. 162°. 5 *г* **I** нагре-

вают (100°, 10 час.) с избытком насыщ. (при 0°) эфир. р-ра SO_2 и получают **XIII**, выход 65%, т. пл. 85° (из водн. CH_3OH), т. разл. 146°. Диметилэтинилкарбинол нагревают (85—95°) с равным весовым кол-вом *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и отгоняют 2-метилбутен-1-ин-3 (**XXIII**), выход 60%, т. кип. 34—35°/760 *мм*. 18 *г* **XXIII** встряхивают (~20°, 30 мин.) с 47 *мл* конц. HCl, 7 *г* CuCl и 2,7 *г* NH_4Cl в присутствии 1 *г* пирогаллола, **II** отгоняют с паром и извлекают эфиром. **II** нагревают (100°, 6 час.) с насыщ. (при —5°) эфир. р-ром SO_2, после кипячения с водой получают **XIV**, т. пл. 119—121°, т. разл. 140—145°. 5 *г* **XIV** нагревают (180°, 5 час.) с 3,6 *г* **III** в 40 *мл* C_6H_6, после обработки горячим водн. Na_2CO_3 и подкисления выделяют **XV**, т. кип. 165°/13 *мм* т. пл. 71° (из петр. эф. при —70°). П. Т.

54376. Металлирование ди- и трифенилметанов действием амидов щелочных металлов и разложение, карбонизация и нитрозирование металлических производных. Хаусер, Хоффенберг, Пьютербо, Фростик (Metalations of di- and tri-phenylmethides with alkali amides, and some reversions. Carbonations and nitrosations. Hauser Charles R., Hoffenberg David S., Puterbaugh W. H., Frostick Frederick C.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1531—1534 (англ.)

Li- и Na-(**Ia**) производные трифенилметана (**Iб**), полученные взаимодействием эквимолярных кол-в **I** и $NaNH_2$ или $LiNH_2$ в жидком NH_3, в отличие от K-производного **Iб**, разлагаются при замещении NH_3 равными объемами эфира (J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1230), дибутилового эфира, толуола, диоксана или триэтиламина, причем с 95%-ным выходом регенерируется **Iб**. Регенерация **Iб** является результатом аммонолиза. Это подтверждается тем, что даже после полного удаления NH_3 (кипячение 4 часа) из смеси 75 *мл* жидкого NH_3 и 65 *мл* 0,48 *M* эфирного р-ра **Ia**, полученного из $(C_6H_5)_3CCl$ и Na/Hg, р-цией продукта с C_6H_5COCl, обнаружен $NaNH_2$ (74%-ный выход бензамида). K-производное (КП) $(2\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CH_2$ (**II**) из *экв.* KNH_2 в 100 *мл* жидкого NH_3 и 0,056 моля **II** в эф., образует при замещении NH_3 эфиром (Jost, Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2325) устойчивую суспензию, из которой при р-ции с 200 *г* твердой CO_2 образуется ди-(2-метоксифенил)-уксусная к-та, выход 50%, т. пл. 149—149,5° (из сп.). При аналогичных попытках получения эфирных суспензий КП ди-(4-метоксифенил)-метана (**III**), мезитилфенилметана (**IV**) или тетрафенилэтана (**V**) регенерируются с 80—85%-ными выходами **III**, **IV** и **V**. При действии 0,1 моля бутилнитрита на суспензию $(C_6H_5)_2CHK$ (из 0,11 моля KNH_2, 0,1 моля $(C_6H_5)_2CH_2$ и 200 *мл* эф.) получен оксим бензофенона, выход 37%, т. пл. 142—143°. **II** и **III** получены метилированием $(CH_3)_2SO_4$ соответствующих оксипроизводных, т. пл. 62—63° (из CH_3OH) и 48—49°. **IV** получен бензилированием мезитилена по Фриделю — Крафтсу, выход 55%. Д. В.

54377. Получение 2,5-дихлорстирола и некоторых родственных соединений. Беркович (Preparation of 2,5-dichlorostyrene and some related compounds. Berkovic S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1322—1325 (англ.)

2,5-дихлорстирол (I) получен конденсацией *n*-$Cl_2C_6H_4$ (**II**) с $CH_2=CH_2$ в присутствии $AlCl_3$, бромированием образовавшегося 2,5-дихлор-1-этилбензола (**III**) до 2,5-дихлор-1-(α-бромэтил)-бензола (**IV**) и отщеплением HBr от **IV**. Общий выход **I** 27%. CH_3-группе в **IV** отвечает $\lambda_{макс}$ 1375 $см^{-1}$, в то время как в α-бромэтилбензоле 1373 $см^{-1}$. С целью сравнения, **IV** и β-бром-2,5-дихлорэтилбензол (**V**) синтезированы независимыми методами. **V** имеет $\lambda_{макс}$ при 1395 $см^{-1}$ (CH_2-группа). В суспензию 200 *г* $AlCl_3$ в 200 *г* **II** пропускают (60—75 мин.) 28,5 *л* (измерено при 24°) C_2H_4 со скоростью 0,4 *л/мин* при 135—140° и перемешивании, жидкость выливают на лед + конц. HCl, из органич. слоя выделяют: *м*-$Cl_2C_6H_4$, выход 35%, т. кип. 48,5°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5439, d^{20}_{20} 1,2838, идентифицированный через 4,6-дихлор-1,3-динитробензол, т. пл. 101° (из эф + сп.); **III**, выход 36%, т. кип. 80,5°/8 *мм*, 102°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,5394, d^{20}_{20} 1,2090, и, повидимому, дихлорэтилбензол, изомерный **III**, выход 8,5%, т. кип. 128°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,5479, d^{20}_{4} 1,2447. К 175 *г* **III** в 300 *мл* CCl_4 при 95—100° добавляют по каплям 160 *г* Br_2, удаляют CCl_4 в вакууме, получают **IV**, выход неочищ. 95% (т. кип. 141,5/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5846, d^{20}_{20} 1,5783). При бромировании **III** бромсукцинимидом в CCl_4 в присутствии перекиси бензоила выход **IV** 20%. К 239 *г* **IV** в 300 *мл* спирта прибавляют конц. спирт. р-р 80 *г* NaOH кипятят 2 часа, нейтрализуют конц. HCl, выливают упаренный фильтрат в воду, выделяют **I**, выход 80%, т. кип. 92—93/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5798, d^{20}_{4} 1.246. 55 *г* 2,5-$Cl_2C_6H_3CH(OH)CH_3$ (т. кип. 119—121°/2 *мм*, т. пл. 61—62°), 120 *г* KBr и 180 *г* 55%-ной H_2SO_4 нагревают 15 мин. при 120°, получают **IV**, выход 95%, т. кип. 112,5/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5866, d^{20}_{20} 1,5939. Применение PBr_3, приводит к тем же результатам. 0,5 моля 2,5-$Cl_2C_6H_3COCH_3$, 0,75 моля S и 0,75 моля морфолина кипятят 15 час., смесь горячей выливают в 500 *мл* спирта, отфильтровывают тиоморфолид (60%; т. пл. 126—127°) и гидролизуют водн. $CH_3COOH + H_2SO_4$ выход 2,5-$Cl_2C_6H_3CH_2COOH$ 66%, т. пл. 104° (из бзл.); бутиловый эфир, выход 90%, т. кип. 162°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5190, d^{20}_{20} 1,1651. Последний восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и получают 2,5-$Cl_2C_6H_3CH_2CH_2OH$, выход 90%, т. кип. 121—122°/3 *мм*, т. пл. 26—28°, р-цией с PBr_3 в CCl_4 **VI** превращен в **V**, т. кип. 114°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5827, d^{20}_{20} 1,5936. Е. Ф.

54378. Синтез пластификаторов. III. Хлорметилирование ксилола. Исии, Ямасита; IV. Реакция *бис*-(хлорметил)-ксилола с солями карбоновых кислот. Ямасита, Исии; V. Пластификаторы из продуктов хлорметилирования сольвент-нафты. Ямасита, Исии; VI. Синтез простых диэфиров и взаимодействие хлорметилового эфира с солями карбоновых кислот. Исии, Ямасита, Оки; VII. Синтез пластификаторов типа сложных моноэфиров. Ямасита, Исии; VIII. Действие пластификаторов типа сложных моноэфиров. Ямасита, Исии (可塑剤の合成研究. 第3報. キシレンのクロルメチル化反應について. 石井義郎, 山下雄也. 第4報. ジクロルメチルキシレンとカルボン酸鹽との反應. 第5報. ソルベントナフサのクロルメチル化による可塑剤. 山下雄也, 石井義郎. 第6報. ジエーテルの合成及びクロルメチルエーテルとカルボン酸鹽との反應. 石井義郎, 山下雄也, 沖膠雄. 第7報. モノエステル系可塑剤の合成. 山下雄也, 石井義郎. 第8報. モノエステル系可塑剤の性能. 附:酢酸繊維素用可塑剤. 山下雄也, 石井義郎), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Jndustr. Chem. Sec., 1953, 56, № 2, 104—106; № 3, 179—182; № 4, 284—286; № 5, 348—350; № 7, 547—549; № 8, 605—606 (япон.)

III. Ксилол обрабатывают смесью CH_2O и HCl (к-ты), содержащей 14% CH_2O и 30% HCl, при 60—90° в течение 1—7 час. и получают монохлорметилксилол (**I**), т. кип. 100—125°/14 *мм*, и *бис*-(хлорметил)-ксилол (**II**), т. кип. 125—145°/14 *мм*. **I** образуется быстро даже тогда, когда взято теоретич. кол-во CH_2O, причем р-ция образования **I** является р-цией третьего порядка, в то время как превращение **I** в **II** является медленно протекающей

р-цией нулевого порядка (относительно образования II) даже тогда, когда CH_2O взято вдвое больше теоретич. кол-ва. *IV.* 50 г неочищ. *бис*-(хлорметил)-ксилола и 55 г маслянокислого натрия (I) нагревают 5—10 час. при т-ре кипения р-рителя и часть, перегоняющуюся выше 170°/4 *мм*, принимают за сложные эфиры, главной и составной частью которых является полный эфир масляной к-ты и *бис*-(оксиметил)-ксилола. Выход зависит от растворимости I в применяемом р-рителе; наилучший выход, равный 84%, получают при применении в качестве р-рителя смеси 200 г ксилола и 10 г масляной к-ты. Испытаны различные катализаторы и наилучшими оказались гексаметилентетрамин, пиридин и триэтиламин (0,5% от ксилола). Изучены пластифицирующие свойства полученных сложных эфиров. *V.* 1 ч. сольвент-нафты обрабатывают 2 ч. формалина и 5 ч. HCl (к-ты) при 90°. *бис*-Хлорметильное производное перегоняют и этерифицируют в присутствии 1% гексаметилентетрамина, как описано в предыдущем сообщении. Пластифицирующие свойства полученных эфиров определены при помощи механич. испытаний образцов поливинилхлорида, пластифицированного этими продуктами. Сложные эфиры, полученные таким путем из сольвент-нафты, можно применять как дешевый пластификатор, хотя их летучесть значительна. Сложные эфиры, полученные аналогичным путем из полиметилбензола (три- и тетра-), обладают худшими пластифицирующими свойствами. *VI.* Диалкильные эфиры *бис*-(оксиметил)-ксилола получают кипячением *бис*-(хлорметил)-ксилола с алкоголятами Na в течение 5—7 час. Выходы дибутилового, диоктилового и бутилоктилового эфиров составляют ~30—40%. Подобные эфиры получают из *бис*-(хлорметил)-бензола этим же методом с выходом 27—42%. Определена прочность на разрыв пленок из поливинилхлорида, приготовленных с применением смесей пластификаторов, содержащих дибутоксиметан (I) и указанные выше диэфиры в различных соотношениях. Добавка диэфира к I в кол-ве 20—50% улучшает пластифицирующие свойства I. При попытке синтезировать средний бутоксиметиловый эфир фталевой к-ты из $C_4H_9OCH_2Cl$ и Na-соли фталевой к-ты был получен только дибутиловый эфир этиленгликоля. Кратко изложен механизм р-ции. *VII.* Описаны методы синтеза 1- и 2-(хлорметил)-нафталина, 1-нафтилкарбинола (I), 2,4-диметилбензилового спирта, 2,4-диметилбензиловых эфиров лауриновой и левулиновой к-т, эфира уксусной к-ты и I, эфира каприловой к-ты и I, эфира лауриновой к-ты и I, эфира левулиновой к-ты и I эфира лауриновой к-ты и 2-тетрагидронафтилкарбинола. Приведены т. кип., уд. вес, показатель преломления, мол. вес, число омыления и т-ра затвердевания описанных в-в. *VIII.* Сложные моноэфиры 2,4-диметилбензилового спирта, 1-нафтилкарбинола и тетрагидро-2-нафтилкарбинола и каприловой, каприновой, лауриновой и левулиновой к-т, получение которых описано в предыдущем сообщении, смешивали в различных соотношениях с поливинилхлоридом и ацетатом целлюлозы. Были определены механич. свойства пластикатов и сравнены с результатами, полученными при применении среднего 2-этилгексилового эфира фталевой к-ты (I) или смесей I с указанными выше эфирами.

Chem. Abstrs., 1954, 48, 8581g, 9100h, 10372i, 10373a, 12454g, 11836b. Katsuya Jnouye

54379. **Параалкоксибензилалкилэфиры и их поведение в хлорметилирующей среде.** **А р о я н А. А., Т и т а н я н С. Г., Г е в о р г я н М. Г.**, Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, 53, 53—56 (рез. арм.)

п-Алкоксибензилалкиловые эфиры *п*-$ROC_6H_4CH_2OR'$ (I) синтезированы добавлением соответствующих *п*-$ROC_6H_4CH_2Cl$ (II) (0,08 моля) к R'ONa (из 1 моля R'OH и 0,1 *г-атома* Na) и последующим нагреванием (1,5—2 часа при ~100°), выход 92,2—96,4% (приведены R, R', т. кип. в °С/*мм* $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3 (Ia), 102—103/9, 1,5151, 1,0407; CH_3, C_2H_5, 109—110/9, 1,5058, 1,0201; CH_3, *н*-C_3H_7, 127—128/11, 1,5020, 1,0046, *изо*-C_3H_7, 114—115/9, 1,4987, 0,9997; CH_3, *н*-C_4H_9 (Iб), 134—135/10, 1,4977, 0,9877; CH_3, *изо*-C_4H_9, 129—130/10, 1,4956, 0,9852; CH_3, *изо*-C_5H_{11}, 140—142/9, 1,4948, 0,9748; C_2H_5 CH_3 (Iв), 107—108/11, 1,5070, 1,1140; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 130—131/12, 1,4927, 0,9613; *н*-C_4H_9, CH_3 (Iг) 119—120/11, 1,4907, 0,9791; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9 163—165/13, 1,4891, 0,9439. При попытке хлорметилировать I, на примере Ia—г (смесь I, конц. HCl, формалина и C_6H_6 при 0° —1° насыщают HCl-газом, оставляют на 2—4 часа) получены соответствующие II. Е. Ф.

54380. **Изопропилкрезолы.** **К а р п е н т е р, И с т е р** (The isopropyl cresols. C a r p e n t e r M. S., E a s t e r W. M.), J. Organ Chem., 1955, **20**, № 4, 401—411 (англ.)

В связи с изучением зависимости между строением и запахом вновь синтезирован 3-изопропил-2-метилфенол (I) и для более полной характеристики получены изомерные замещ. фенолы: 6-изопропил-2-метил-(II), 4-изопропил-2-метил-(III), 2-изопропил-4-метил-(IV), 3-изопропил-4-метил-(V), 2-изопропил-3-метил-(VI) 5-изопропил-3-метил-(VII) и 4-изопропил-3-метил-(VIII). *м*-Крезол с $(CH_3)_2CHCl$ в присутствии $AlCl_3$ дает тимол, а *о*-крезол — смесь 75% карвакрола и 25% I (т. пл. 82—83°; соответствующая арилоксиуксусная к-та (АУК), т. пл. 131,5—132°), откуда I выделяют через *п*-нитробензоат (НБ), т пл. 113—114,5°. I получен также из 3-хлор-2-метиланилина (IX) двумя методами. М е т о д 1. IX → 3-хлор-2-метилфенол (т. пл. 85—86° (из петр. эф. + бзл.)) → 3хлор-2-метиланизол (т. пл. —3°), $Cu_2(CN)_2$ в C_5H_5N,→ 3-циан-2-метиланизол (т. кип. 86—87°/2,5 *мм*, т. пл. 46—48°) → 3-CH_3O-2-$CH_3C_6H_3COOCH_3$ (т. кип. 113°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5300, d_{25}^{25} 1,160; к-та т. пл. 153—155°)→ → диметил-(2-метил-3-метоксифенил)-карбинол (X) (т. пл. 100,5—102° (из петр. эф.)). Последний гидрированием (90 г X, 9 г $Cu(CrO_2)_2$, 200 г CH_3OH, 200°, 55 *ат*) переводят в 3-изопропил-2-метиланизол (XI) (выход 76 г, т. кип. 67°/3 *мм*, т. пл. —0,5°, $n^{20}D$ 1,5148, d_{25}^{25} 0, 9540), который при деметилировании 48%-ной HBr в CH_3COOH дает I. М е т о д 2. IX переводят в 2-бром-6-хлортолуол (т. кип. 60°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5791, d_{25}^{25} 1,5720), реактив Гриньяра которого обработкой изопропилсульфатом (XII) превращают в 2-изопропил-6-хлортолуол (XIII) (т. кип. 64°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5203, d_{25}^{25} 1,0210), омыление XIII дает I (17 г XIII, 13,2 г Na_2CO_3, 125 г H_2O и 0,5 г Cu, 7 час., 300—320°, выход 2 г). Для получения II реактив Гриньяра из 2-бром-6-метиланизола (т. кип. 62—63°/3 *мм*, т. пл. —36°, $n^{20}D$ 1,5472, d_{25}^{25} 1,4100), обработкой XII превращают в 6-изопропил-2-метиланизол (XIV) (т. кип. 52°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4992, d_{25}^{25} 0,9427), который при деметилировании (аналогично XI) дает II, т. кип. 76°/3,5 *мм*, т. пл.—14,5°, $n^{20}D$ 1,5227, d_{25}^{25} 0,9789; АУК, т. пл. 83—84°. В другом случае XIV синтезируют из 2-CH_3O-3-$CH_3C_6H_3COOCH_3$ (XV) согласно методу, описанному ранее (Behal, Tiffenau, Bull. Soc. chim., 1908, (4) 3, 729; 1910 (4) 7, 330) по схеме: XV (175 г) → диметил-(3-метил-2-метоксифенил)-карбинол (выход 148 г, т. кип. 89°/2,5 *мм*) → 3-изопропенил-2-метокситолуол (выход 124 г, т. кип. 52°/2,5 *мм*) → XIV (выход 123 г). Деметилирование XIV приводит к II, выход 97 г. III синтезирован аналогично I по схеме: 4-бром-2-метиланизол → 4 циан-2-метиланизол (т. кип. 99°/3 *мм*, т. пл. 50—52°) → → 4-CH_3O-3-$CH_3C_6H_3COOCH_3$ (т. пл. 67—68°; к-та, т. пл. 196—197°) → диметил-(3-метил-4-метоксифенил)-карбинол (т. кип. 113°/3 *мм*, т. пл. 41—42,5° → 4-изопропил-

-2-метиланизол (**XVI**) (т. кип. 66°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5069, d^{25}_{25} 0,9377) → **III**, т. кип. 83°/3 *мм*; дает две кристаллич. формы с т. пл. 8,6°, и с т. пл. 28,5, $n^{20}D$ 1,5253, d^{25}_{25}0,9793; АУК, т. пл. 102—103°, НБ, т. пл. 80—81°. По второму методу **III** (менее чистый, чем по первой схеме) получают из *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4OH$ через стадии 2-бром-4-изопропилфенола (т. кип. 78—79°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5559, d^{25}_{25} 1,3803), 2-бром-4-изопропиланизола (**XVII**) (т. кип. 93—94°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5478 d^{25}_{25} 1,3204) и **XV** (реактив Гриньяра из **XVII** и $(CH_3)_2SO_4$). **IV** (т. пл. 36—37° (из петр. эф.); АУК. т. пл. 134—134.5°; НБ, т. пл. 97—98°) получен тремя методами: 1) алкилированием *n*-крезола (**XVIII**) изопропиловым эфиром (**XIX**) в присутствии кислых глин (КГ) (540 *г* **XVIII**, 32 *г* КГ, 0,1 *г* 50%-ной H_2SO_4, 128 *г* **XIX**, 180—190°, 1,5 часа, выход **IV** 80 *г*); 2) из **XVIII** (аналогично **II**) через стадии 2-бром-4-метилфенола (т. кип 67°/3 *мм*, т. пл. 20,5°), 2-бром-4-метиланизола (т. кип. 80°/2,5 *мм*, т. пл. 15,5°) и 2-изопропил-4-метиланизола (**XX**) и 3) ранее описанным методом (Guillaumin, Bull. Soc. Chim, 1910 (4) **7**, 336). **V** (т. пл. 39—40° (из петр. эф.); АУК, т. пл. 151—151,5°; НБ, т. пл. 109—110°) синтезирован по схеме: 2-бром-4-нитротолуол (+ Fe и HCl).→ 3-бром-4-метиланилин (т. кип. 95°/3 *мм*, т. пл 28°) → 3-бром-4-метилфенол (т. кип. 95°/3 *мм*, т. пл. 56—57° (из петр. эф.)) → 3-бром-4-метиланизол (**XXI**) (т. кип. 75°/3 *мм*) → → 3-циан-4-метиланизол (т. кип. 97°/3 *мм*, т. пл. 29, 5° $n^{20}D$ 1,5368 d^{25}_{25} 1,0663) → 5-CH_3O-2-$CH_3C_6H_3COOCH_3$ (т. кип. 92°/2 *мм*; к-та, т. пл. 146—147°) → диметил-(2-метил-5-метоксифенил)-карбинол (т. кип. 118°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5337, d^{25}_{25} 1,0524) → 3-изопропенил-4-метиланизол (т. кип. 67,5°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5247, d^{25}_{25} 0,9598) → 3-изопропил-4-метиланизол (**XXII**) (т. кип. 65,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5156, d^{25}_{25} 0,9515) → **V**. Попытка получить **V** методом, предложенным ранее (Schöllkopf, 1933, Герм. пат. 586150), привела к **IV**. Установлено также, что взаимодействие **XII** с реактивом Гриньяра из **XXI** сопровождается перегруппировкой, в результате которой вместо ожидаемого **XXII** образуется **XX**. **VI**, **VII** и **VIII** получены алкилированием *м*-крезола с помощью **XIX** в присутствии КГ (**VI** и **VII** отгоняют, **VIII**—в остатке): **VI**, т. кип. 84—87°/3,5 *мм* т. пл. 70—71° (из петр. эф.; АУК, т. пл. 147,5—148,5; НБ, т. пл. 107—108,5°; 4-нитро-**VI** (**XXIII**), т. пл. 120—121° (из петр. эф.); 6-нитро-**VI**, т. пл. 105—106° (из сп.); 4,6-динитро-**VI**, т. пл. 81—82°; 4-нитрозо-**VI**, т. пл. 176—177° (разл., из бзл); **VII**, т. кип. 98—100°/2 *мм*, т. пл. 50—50,5° (из петр. эф.); АУК, т. пл. 87—88°; НБ, т. пл. 87—88° (из CH_3OH); 2,4,6-трибром-**VII**, т. пл. 138,5—139°; **VIII**, т. пл. 112—113° (из петр. эф.); АУК, т. пл. 128—129°; НБ, т. пл. 143—144°; 4-изопропил-3-метиланизол, т. кип. 82°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5101, d^{25}_{25} 0,9477; 2,6-динитро-**VIII**, т. пл. 82—83°; 2,6-динитро-**VIII**, т. пл. 67—68°. При обработке метилового эфира **XXIII** (т. кип. 137°/3 *мм*) по методу, описанному ранее (Schwenk, J. Organ. Chem., 1944, 9, 1), вместо ожидаемого 2-метил-3-изопропиланилина образуется 2-изопропил-3-метил-4-аминоанизол, т. кип. 118°/4 *мм*; N-ацетилпроизводное, т. пл. 137—138°. Попытки заместить в молекуле **VI** OH-группу на NH_2 или галоид не дали положительных результатов. Установлено, что у всех изомерных изопропилкрезолов ряда *о*-, *м* и *n*-крезолов отдаление изопропильной группы от OH-группы усиливает запах. Г. С.

54381. Синтез 4-феноксипирокатехина и 2-феноксигидрохинона. Д ж а н с с е н, В а н - А л л а н, В и л ь с о н (The synthesis of 4-phenoxycatechol and 2-phenoxyhydroquinone. J a n s s e n D. E., V a n A l l a n J., W i l s o n C. V.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1326—1329 (англ.)

4-феноксипирокатехин (**I**) получен по схеме: вератрол → 4-иодвератрол (**II**) → 3 4-$(CH_3O)_2C_6H_3OC_6H_5$ (**III**) → **I**. Последний не удалось получить щел. гидролизом 3-бром-4 оксидифенилового эфира (**IV**), так как при этом происходит замещение Br на H. 2-феноксигидрохинон (**V**) синтезирован р-цией 2-Br-1,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (**VI**) с C_6H_5ONa и диметилированием образовавшегося 2,5-деметоксидифенилового эфира (**VII**). К 0,5 моля сухого вератрола и 0,5 моля $F_3CCOOAg$ прибавляют 0,5 моля J_2 в 750 *мл* CCl_4 за 30 мин., через 2 часа из фильтрата выделяют **II**, выход 91%, т. кип. 152—155°/15 *мм*. Взаимодействием 0,3 моля **II**, 0,6 моля C_6H_5ONa и 1 *г* Cu-порошка (4 часа, 200°, выливают в воду, экстрагируют эфиром), получают **III**, выход 60%, т. кип. 150—152°/1,5 *мм*, т. пл. 43—44° (из петр. эф.). К сплаву 0,53 моля $AlCl_3$ и 0,2 моля NaCl при 120° прибавляют 0,06 моля **III** за 30 мин., обычным путем выделяют **I**, выход 85%, т. кип 180—185°/1 *мм*, $n^{2}D$ 1,6030. Если 0,04 моля **III** обрабатывать 0,13 моля $AlCl_3$ в C_6H_6 (с последующим нагреванием 2 часа при ~100°), то после обработки петр. эфиром фракции (60%) с т. кип. 165—170°/3 *мм* получают 4-HO-3-$CH_3OC_6H_3OC_6H_5$, т. пл. 105° (из гексана), и 3-HO-4-$CH_3OC_6H_3OC_6H_5$, т. пл. 64° (из петр. эф.). Последний дает с 4-амино-3-метил-N,N-диэтиланилином синий краситель, что характерно для фенолов с незамещ. пара-положением (Vittum, Brown, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2287). Из **VI** и C_6H_5ONa аналогично **III** (4 часа 200°) получают **VII**, выход 33%, т. кип. 150—155°/2 *мм*, т. пл. 44—45°. Нагревают **VII** с $AlCl_3$ в C_6H_6 2 часа, выход неочищ. **V** 88%, т. пл. 155° (из водн. CH_3COOH). Если деметилируют как в случае **III**, выход **V** 85%. К 2 молям $(C_6H_5)_2O$ в 200 *г* CCl_4 прибавляют (95—100°) 2 моля Br_2 за 8 час., выделяют 4-$BrC_6H_4OC_6H_5$ (**VIII**), выход 57%, т. кип. 158—160°/10 *мм*; 1,5 моля **VIII**, 204 *г* KOH, 4 *г* Cu-порошка и 700 *мл* воды нагревают в автоклаве при 245—250° 16 час., фильтрат подкисляют конц. HCl, отделяют 4-$HOC_6H_4OC_6H_5$ (**IX**), выход 81,6%, т. кип. 177—180°/9 *мм*, т. пл. 83° (из бзл.+ лигр.). 0,5 моля **IX** в 300 *мл* CS_2 постепенно обрабатывают 0,5 моля Br_2 при 5—10°, выход **IV** 96%, т. кип. 178—183°/2 *мм*. Е. Ф.

54382. О 1,2-дифеноксиэтене. Б а г а н ц, К л и н к е (Über 1,2-Diphenoxy-äthen. B a g a n z H o r s t, K l i n k e P e t e r), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1647—1653 (нем.)

1,2-дифеноксиэтен (**I**) получен действием на 1,2,2-трифеноксиэтан (**II**) PCl_5 или $POCl_3$. При хлорировании **I** получают 1,2-дихлор-(**III**), а при бромировании — 1,2-дибром-1,2-дифеноксиэтан (**IV**). Отщеплением от **III** HCl синтезируют 1-хлор-1,2-дифеноксиэтен (**V**). Гидрирование **I** приводит к 1,2-дифеноксиэтану. Для выяснения влияния фенильной группы на реакционную способность α-дихлорэфиров определена сравнительная скорость гидролиза **III**, 1,2-дихлор-1-этокси-2-феноксиэтана (**VI**) и 1,2-дихлор-1,2-диэтоксиэтана (**VII**) в водн. диоксане при 25°. Гидролиз **VII** протекает в 22 раза быстрее чем **VI**, а **III** не гидролизуется. Приведены кривые ИК-спектров **I** и **V**. Нагревают 0,5 моля $BrCH_2CH(OC_6H_5)_2$ с C_6H_5ONa (0,52 моля фенола и 0,52 моля Na) в диоксане при 75 *ат* H_2 и 200°, 10 час., получают **II**, выход 63%, т. кип. 225—230°/0,8 *мм*, 177—179°/0,013 *мм*, т. пл. 70° (из петр. эф.). Смесь 50 *г* **II** и 25 *г* PCl_5 нагревают 1 час при 90°, получают **I**, выход 52%, т. кип. 178,5—179,6°/10 *мм*, т. пл. 77,5° (из сп.,), 2 *г* хлорбензола, 12 *г* **III** и 9 *г* трифенилфосфата. Нагревают 1,5 *г* **II** и 0,25 *г* PCl_5 при 90°, получают **I** выход 86%. Смесь 5 *г* **II** и 2,5 *г* $POCl_3$ нагревают 4 часа при 150°, получают 3 *г* **I** и в-во, т. кип. 190—

200°/10 *мм*. Р-р 0,21 моля Cl_2 в CCl_4 при 0° постепенно добавляют к 0,21 моля I в 250 *мл* CCl_4, получают III, выход 95%, т. кип. 196—198°/10 *мм*, т. пл. 86,5°. Нагревают до кипения смесь 0,01 моля I и 0,01 моля PCl_5, получают III, выход 90%. К 0,01 моля I в CCl_4 при охлаждении добавляют 0,01 моля Br_2 в CCl_4, получают IV, выход 86%, т. пл. 66° (из сп.). Р-р 0,07 моля III в петр. эфире обрабатывают 0,27 моля KOH 2 часа при 70°, получают V, т. кип. 179—181°/8 *мм*, $n^{24}D$ 1,5825, т. пл. 47° (из сп.). Н. Ш.

54383. Реакция конденсации формальдегида с фенолами. I. 3,5,3′,5′-тетраметилол-4,4′-диоксидифенилметан. Сэто, Хориути (フェノール樹脂生成反應に關する研究. 第1報. 3, 5, 3, 5-テトラメチロール 4,4′-ジオキシジフェニルメタンについて. 瀬戸正二, 堀内光), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 5, 354—355 (япон.)

3 моля CH_2O прибавляют к 1 молю фенола (I) в присутствии 1 моля NaOH при ~20° и через несколько дней получают кристаллич. осадок. Найдено, что бесцветные иглы, полученные в результате промывки спиртом и нейтр-ции водн. р-ром CH_3COOH, являются 3,3′5,5′-тетраметилол-4,4′-диоксидифенилметаном (II), т. пл. 146—147°. Наибольший выход II при соотношении конц-ий NaOH: I = 1 : 1 и при соотношении CH_2O : I = 3 : 1. Испытаны также и другие катализаторы конденсации: LiOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, MgO и др. Хорошие выходы получены при применении $Ba(OH)_2$, NaOH и $Mg(OH)_2$ (70, 45 и 43% соответственно, считая на I). Chem. Abstrs, 1954, **48**, 10546h. K. J.

54384. Синтезы и окислительные реакции в ряду полиоксидифенила. Часть I. Брус, Сатклифф (Synthetic and oxidative studies in the polyhydroxydiphenyl series. Part I. Bruce J. Malcolm, Sutcliffe F. K.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4435—4440 (англ.)

Синтезированы 2,3-диокси-(I), 3,4-диокси-(Ia) и 2,3,4 триокси-(II) дифенилы, окисленные соответственно в 2,3-дифенил-(III), 3,4-дифенил-(IIIa) бензохиноны и дифенилпурпурогаллин (2′,3′,4′,4-тетраокси-1′,5-дифенилбензциклогептатриенон-3) (IV); окислением 2,3,4-триокситолуола получен диметилпурпурогаллин (V). I синтезирован дегидрированием хлоранилом (VI) 1-(2,3-диметоксифенил)-циклогексена (VII) и деметилированием образующегося 2,3-диметоксидифенила (VIII). Строение VII подтверждено сравнением с изомерным 1-(3,4-диметоксифенил)-циклогексеном (IX), полученным дегидрированием соответствующего циклогексанола (X), образующегося вместе с 2-циклогексилиденциклогексаноном (XI) при р-ции 4-литийвератрола с циклогексаноном (XII). II синтезирован бромированием триметилового эфира пирогаллола (XIII) в 4-бромпроизводное (XIV), превращенное взаимодействием с C_6H_5Li и XII в 1-(2,3,4-триметоксифенил)-циклогексанол (XV), дегидрированный нагреванием с $(COOH)_2$ в 1-(2,3,4-триметоксифенил)-циклогексен, т. пл. 40° (из петр. эф.), и далее аналогично VII — в 2,3,4-триметоксифенил, выход 85%, т. пл. 46,5° (из петр. эф.), деметилированный $AlCl_3$ в II, выход 89%, т. возг. 165°/0,05 *мм*, т. пл. 216° (из ксилола в атмосфере N_2); триацетат, т. пл. 111° (из бзл.-петр. эф.). Строение XIV доказано нитрованием в триметиловый эфир 4-бром-5,6-динитропирогаллола, т. пл. 137°, восстановленный Zn и CH_3COOH в диамин, образующий при кипячении с 9,10-фенантренхиноном в CH_3COOH 10-бром-11,12,13-триметоксидибенз-(а,с)-феназин, т. пл. 219,5° (из CH_3COOH), а с бензилом в тех же условиях — 5-бром-6,7,8-триметокси-2,3-дифенилхиноксалин, т. пл. 159° (из сп.). Смесь 21 *г* VII, т. пл. 15°, 47,5 *г* VI и 220 *мл* ксилола кипятят 8 час. и получают VIII, выход 54%, т. кип. 100°/0,2 *мм*, т. пл. 46° (из петр. эф.). 10,4 *г* VIII и 12,5 *г* $AlCl_3$ в 120 *мл* C_6H_5Cl кипятят 3,5 часа и выделяют I, выход 95%, т. возг. 110°/0,05 *мм*, т. пл. 114° (из петр. эф.); диацетат, т. пл. 79—79,5° (из бзл.-петр. эф.). Улучшен синтез 4-иодвератрола (XVI). К 13,8 *г* вератрола постепенно добавляют при 95° смесь 30 *г* J_2 и 14 *г* HgO, нагревают 30 мин. при 95—100° и извлекают C_6H_6 XVI, выход 71%, т. кип 89—90°/0,2 *мм*, т. пл. 34,5°. К р-ру C_6H_5Li (из 0,8 *г* Li, 9 *г* C_6H_5Br и 25 *мл* эф.) добавляют (0°, 15 мин.) р-р 13,2 *г* XVI в 50 *мл* эфира, размешивают 15 мин при 0°, затем 1 час при 20°, охлаждают до 0°, добавляют (20 мин.) 10 *мл* XII в 30 *мл* эфира и через 12 час. (20°) получают 1,4 *г* XI, т. пл. 55° (из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 180,5—181° (из водн. CH_3OH), вторичная т. пл. 188,5—190°, и X, выход 35%, т. пл. 94,5° (из петр. эф.). Смесь 2,36 *г* X, 0,4 *г* $(COOH)_2$ и 15 *мл* толуола подвергают азеотропной перегонке и выделяют IX, выход 74%, т. кип. 120°/0,25 *мм*, т. пл. 58° (из петр. эф.). К суспензии Ag_2O (из 1 *г* $AgNO_3$) и 2 *г* Na_2SO_4 в 25 *мл* эфира приливают р-р 0,186 *г* I в 25 *мл* эфира и выделяют III, выход 62%, т. пл. 92—94°. Аналогично из Ia получен IIIa, т. пл. 105,5—107,5°. К р-ру 168 *г* XIII в 0,5 *л* CCl_4 приливают (7 час., 4—5°) 160 *г* Br_2 в 0,5 *л* CCl_4, оставляют на 12 час. при 20°, получают XIV, выход 82%, т. кип. 95—100°/0,2 *мм*; из C_6H_5Li (из 6,4 *г* Li, 69 *г* C_6H_5Br и 0,2 *л* эф.), 99 *г* XIV в 0,2 *л* эфира и 53 *мл* XII в 0,1 *л* эфира получают XV, выход 34%. т. пл. 79,5° (из петр. эф.). К р-ру 0,5 *г* II в 7,5 *мл* диоксана и 5 *мл* воды постепенно приливают при 0° р-р 0,274 *г* $NaJO_3 \cdot H_2O$ в 5 *мл* воды, смесь встряхивают 10 мин., добавляют 10 *мл* воды и возгонкой при 190°/6 × 10^{-6} *мм* получают IV, выход 13%, т. пл. 211°. К 5 *мг* NaHCO (или Na_2HPO_4) в 10 *мл* воды приливают при 20° 0,1 *г* II в 5 *мл* диоксана, пропускают в р-р слабую струю O_2 и через 12 час. получают IV, выход 68%. Аналогично получают V, т. пл. 203° (из толуола). Т-ры плавления исправлены. Приведены УФ-спектры I, III, IIIa, IV, V и пурпурогаллина. Д. В.

54385. О синтезе несимметричных ацетиленовых гликолей. Изучение явлений «перестановки». Ходкевич, Кадьо (Contribution à la préparation de glycols acétyléniques dissymétriques: étude des phénomènes de «permutation». Chodkiewicz Wladysław, Cadiot Paul), C. r. Acad. Sci., 1955, **240**, № 19, 1903—1905 (франц.)

Авторы распространили изученную ими ранее (РЖХим, 1956, 39521) «р-цию перестановки» (РП) на новые примеры. Конденсацией бензофенона (I) или флуоренона (II) с рядом ацетиленовых спиртов (АС) в тетрагидрофуране (III) в присутствии безводн. K_2CO_3 (IV) образуются несимметричные ацетиленовые гликоли, нагревание которых в III с небольшими кол-вами IV вызывает РП с образованием симметричных гликолей: $CR'R''(OH)C \equiv CH + Ar_2CO \rightarrow CR'R''(OH)C \equiv CC(OH)Ar_2 \rightarrow CR'R''(OH)C \equiv CC(OH)R'R'' + Ar_2C(OH)C \equiv CC(OH)Ar_2$. Конденсация осуществлена с 10^{-2} — 10^{-3} моля АС, на 1 моль которого берут 1 моль I или II, 7—8 молей IV и 1 *л* III. Ниже перечисляются кетон, АС, т-ра р-ции в °C, длительность в мин., выход полученного гликоля в %, его т. пл. в °C: 1,2-метилбутин-3-ол-2 (V), —10, 30, 70, 119; I, бутин-3-ол-2 (VI); 20, 15, 70, 108; I, пропаргиловый спирт (VII), 50, 60, 95, 151; II, V, —10, 20, 50, 166; II, VI, 20, 15, 70, 205; II, VII, 20, 15, 70, 248; I, 1-фенилпропин-2-ол-1 (VIII), —35, 52, 141 (вместо IV взят KNH_2 в жидком NH_3). При РП из 10^{-3} моля 1,1-дифенилпентин-2-диола-1,4, 0,4 *г* IV, 2,5 *мл* III (65°, 7 час. получены 2,5-диметилгексин-3 диол-2,5, выход 16% 1,1,4,4-тетрафенилбутин-2-диол-1,4, выход 24 и 35%, 1,1,4-трифенилбутин-2-диол-1,4 и бифенилен 1,1,4-фенилбутин-2-диол-1,4 (синтезирован из 10^{-3} моля VIII,

$2 \cdot 10^{-3}$ моля **I** или **II**, 0,4 *г* **IV** и 2 *мл* **III** при 55°, 30 мин.). в тех же условиях дают тетраарилгликоли; 1,1-дифенилпентин-2-диол-1,4 и 1,1-дифенилбутин-2-диол-1,4 не образуют симметричных гликолей. Конденсацией фенилдиацетилена с **I** или **II** получены 1,1,5-трифенилпентадиин-2,4-ол-1, выход 81%, т. пл. 86°, и бифенилен-(1,1)5 фенилпентадиин-2,4-ол-1, 49%, т. пл. 120°. Н. Г.

54386. О методах синтеза комплексных органических соединений. Тронов Б. В., Соколович В. Б., Изв. Томск. политехн. ин-та, 1956, **83**, 91—97

Пропускают пары хинона (**I**) с сухим воздухом без CO_2 через различные фенолы (**Ф**) (дано описание прибора) и получают комплексы (КС) (указаны **Ф**, соотношение **I**: **Ф**, т. пл. в °С КС): C_6H_5OH, 1 : 2, 71; *п*-хлорфенол, 1 : 1, 85,1 : 2, 72; *м*-бромфенол, 1 : 1, 77, 1 : 2, 62; трихлорфенол (**II**), 1 : 4, 43,5; трибромфенол (**III**), 1 : 4, 85; гидрохинон, 1 : 1, 171; резорцин, 1 : 1, 90 (разл.); пирокатехин, 1 : 2, 90 (разл.); пирогаллол, 3 : 4, 78; флороглюцин, 3 : 2, 103; *п*-крезол, 1 : 2, 62, *о*-крезол, 1 : 2, 64; *м*-крезол, 1 : 2, 39; дибромкрезол (**IV**), 1 : 2, 39; α-нафтол, 1 : 2, 120 (разл.); β-нафтол, 1 : 2, 82. КС **I** с **II**, **III** и **IV** при действии паров C_6H_5OH превращаются в фенохинон. Образование КС **I** с фенантреном, аценафтеном, дибензилсульфидом и антраценом доказывают колориметрически или термич. анализом. Скорость образования КС **I** с **Ф** не зависит от степени электролитич. диссоциации последних. Вероятно, что при образовании КС, **Ф** являются донорами электронов за счет О-атома, а **I** — акцептором посредством карбонильного С-атома. В КС с таким **Ф**, как пикриновая к-та, возможно комплексообразование за счет водорода ОН-группы **Ф**. Приведена таблица скорости образования КС нелетучих **Ф** с **I**. Н. Ш.

54387. Реакция хинонов с антраниловыми кислотами. Ачесон, Сансом (The reaction between quinones and anthranilic acids. Acheson R. M., Sansom B. F.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4440—4443 (англ.)

п-Бензохинон (**I**) реагирует в спирт. р-ре с 2 молями антраниловой (**IIа**) или N-метилантраниловой (**IIб**) к-ты с образованием соответственно 2,5-ди-(*о*-карбоксианилино)-(**IIIа**) и 2,5-ди-*о*-карбокси-N-метиланилино)-(**IIIб**) *п*-бензохинонов. 2,3-диметокси-*п*-бензохинон (**IV**) [2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 196° (из этилацетата)] реагирует только с 1 молем **IIа**, причем образуется 5-(*о*-карбоксианилино)-2,3-диметокси-*п*-бензохинон (**V**). N-этилантраниловая к-та и **I**, также как толухинон и **IIа**, не образуют аналогичных продуктов. **IIIа** метилирован эфир. р-ром CH_2N_2 в диметиловый эфир, т. пл. 265—267° (из $C_5H_{11}OH$), образующийся также при кипячении 5 час смеси 4 *г* **I** и 4 *г* метилового эфира **IIа** в 50 *мл* спирта, и восстановлен щел. $Na_2S_2O_4$ в 2,5-ди-(*о*-карбоксианилино)-хинол, т. пл. ~300° (разл., из сп.), окисляющийся O_2 воздуха в **IIIа**. **IIIб** также метилирован CH_2N_2 в метанольно-эфир. р-ре в диметиловый эфир, т. пл. 225° (из сп.), который не был получен при кипячении **I** и метилового эфира **IIб** в спирт. р-ре; 2,5-ди-(*о*-карбокси-N-метиланилино)-хинол, т. пл. ~300° (из сп.) быстро окисляется в **IIIб** при т-рах >200°. **V** восстановлен над скелетным Ni в хинол, не реагирующий с CH_2N_2. При восстановлении **V** в щел. р-ре гидросульфитом и одновременном метилировании $(CH_3)SO_4$ (кипячение 2 часа), получено смолистое в-во, содержащее следы 2′,3′,4′,5′-тетраметоксидифениламинокарбоновой-2 к-ты, т. пл. 157° (из бзл. петр. эф.). Нагреванием (2 часа, 170—180°) с конц. H_2SO_4 **IIIа** циклизован в растворимый только в H_2SO_4 5,6,7,12,13,14-гексагидро-6,7,13,14-тетраоксо-5,12-диазапентапен (**VI**), а **IIIб** — в 5,12-диметилпроизводное **VI** (**VII**), т. пл. 342° (из C_4H_9OH), строение которых подтверждено исследованием ИК-спектров и сравнением их со спектрами метилакридонов. Р-р 0,05 *г* **VII** в 10 *мл* горячей CH_3COOH восстановлен $Na_2S_2O_4$ в синий хинол, т. пл. 260° (из CH_3COOH). 8 *г* **I** и 7 *г* **IIа** в 75 *мл* спирта нагревают 6 час. при 50—55°, оставляют на 3 дня при 20° и получают **IIIа**, выход 7,1 *г*, т. пл. 335° (разл., из *м*-крезола). 6,5 *г* **I** и 6 *г* **IIб** в 50 *мл* спирта кипятят 6 час. и отделяют **IIIб**, выход 2,7 *г*, т. пл. 260° (разл., из сп.). 2,4 *г* **IV** и 1,22 *г* **IIа** в 50 *мл* CH_3OH кипятят 66 час., смесь охлаждают до 0° и получают **V**, выход 92%, т. пл. 217—218° (из CH_3OH, охлажд. до —70°), метиловый эфир, т. пл. 124—125° (из ацетона). Д. В.

54388. Синтез простых производных хинона, обладающих фунгицидными, бактериостатическими и цитостатическими свойствами. Петерсен, Гаусс, Урбшафт (Synthese einfacher Chinon-Derivate mit fungiziden, bakteriostatischen oder cytostatischen Eigenschaften. Petersen Siegfried, Gauss Walter, Urbschaft Ewald), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 8, 217—231 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучен ряд простейших производных хинона, активных как средство защиты растений и в качестве лечебных средств (ср. РЖХимБх, 1955, 549, 1775). Как протравители испытаны следующие производные хинооксима типа *п*-$RNHN = C_6H_4 = NOH$ (**I**) (перечисляются R и т. разл. в °С): HCO, 204; $NCCH_2CO$, 190; $HOCH_2CO$, 188; $H_3COC(=O)$, 174; H_3COCH_2CO, 188; H_3CSCH_2CO, 178; $H_3CCH{=}CHCO$ 197; $H_3CNHCH_2CO \cdot HCl$, 203; $(CH_3)_3(Cl)NCH_2CO$, 223; CO<, не разл. до 240°; $C_6H_5CH(CO<)_2$ 90; $H_2NC(=S)$, 184; $(CH_3)_2NC(=S)SCH_2CO$, 166; $H_3CSC(=S)$, 139; 4-ClC_6H_4CO, 189; 4-$O_2NC_6H_4CO$, 201; 2-OHC_6H_4CO, 215; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CO$, 185; C_6H_5OCO, 182; $C_6H_5CH(OCH_3)CO$, 120; 4-$ClC_6H_4SCH_2CO$, 147, α-$C_{10}H_7CH_2CO$, 199; $C_6H_5SO_2$, 135; $OCH{=}CHCH{=}CCO$, 203; $CH{=}CHN{=}CHCH{=}CCO$, 173 Испытаны также в-ва $C_6H_5CONHN{=}CCH{=}CHC(=NOH)C(CH_3){=}CH$, 190, 4-$C_6H_5CONHN{=}C_6H_4{=}NOC_6H_3(NO_2)_2$-2′,4′ 165°, продукты восстановления **I** и аналоги **I** *п*-$(RNHNH)C_6H_4NH_2$ (перечисляются R и т. пл. в °С): HCO, 136—137; $NCCH_2CO$, 111; $C_2H_5OCO \cdot HCl$, 164, CH_3SCH_2CO, 116; $H_2NC(:S)$-189 (разл.); $H_2NC(=NH) \cdot 2HCl$, 205 (разл.); 4-$ClC_6H_4SCH_2CO$, 134 (разл.); $OCH{=}CHCH{=}CCO$, 172 (разл.), $CH{=}CHN{=}CHCH{=}CCO$, 172—173. В качестве в-в бактерицидного и бактериостатич. действия изучены дигуанилгидразоны (указана т. разл. в °С): бензохинона (**II**) ~250, дихлоргидрат **II** 230—240°, толухинона, 198—200, 2,5-диметоксибензохинона, >250, 1,4-нафтохинона, 266, тетрагидробензохинона (дихлоргидрат), 250—251, альдегида терефталевой к-ты; динитрогуанилгидразон бензохинона, 288—290; диэтиленаминогуанилгидразоны бензохинона, 288—290 и 2,5-диметоксибензохинона, >250; производные моногуанилгидразона хинона *п*-$RNHN = C_6H_4 = NNHC(=NH)NH_2$ (перечисляются R и т. разл. в °С): $C(=NH)NH_2$, ~250, $C(=NH)NHNO_2$, —; $C(=NH)NH(CH_2)_3CH_3$, 98—100 (без разл.); $C(=NH)NH-(CH_2)_6NHC(=NH)$, 118—120° (без разл.); $C(=NH)NHC_6H_5$, 190, $C{=}NCH_2CH_2NH$, 226; $C{=}NCH_2CH_2CH_2N(CH_3)$, 208—210, $CONH_2$, 235—240; $CONHCH_2CH_3$, 195; $CONHC_6H_5$, 184—186, $COOC_2H_5$, 181; $COCH_2CN$, —; COC_6H_5, ~130°, 1,4 ClC_6H_4CO, 160—170, 4-HOC_6H_4CO, 189; 4-$O_2NC_6H_4CO$, 195—196, 3-$O_2NC_6H_4CO$, 222—223, 4-$NH_2C_6H_4CO$, 208—210; $CH{=}CHN{=}CHCH{=}CHO$, 168—172, $C(=S)NH_2 \cdot H_2O$ (**III**), 195. Испытаны, кроме

того, соли **III** и к-т (указана т. пл. в °С): уксусной, пропионовой, 169—171, гликолевой, 168, *n*-аминосалициловой, 166, изоникотиновой, 145, соляной и фосфорной, 204. Конденсацией $O{=}C_6H_4{=}NNHC(=NH)NH_2$ с $RNHC(=S)NHNH_2$ получены следующие $RNHC(=S)NHN{=}C_6H_4{=}NNHC(=NH)NH_2$ (перечисляются R и т. разл. в °С): CH_3 198, C_2H_5, 202; C_3H_7, 202, аллил, 198, C_4H_9, 192–194; $(CH_3)_2CHCH_2$, 202—204; $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, 182°; циклогексил, 220; $C_6H_5CH_2$, 149—150; $C_6H_5CH_2CH_2$, 204; *о,n*-метилендиоксибензил, 147—149; фурил, —; замещ. тиосемикарбазона гуанилгидразона: $RNHN{=}C_6H_4{=}NNHC(=S)NHR^1$ (указаны R и R′ и т. пл. в °С): 2-имидазолидинил (ИМЗ), H. 192—194° (разл.), $CH_2CH{=}CH_2$, 126—130; ИМЗ, бензил, 180—183° (разл.); $O_2NNHC(=NH)$, H. Цитостатич. действие изучено у *бис*-этилениминобензохинонов (**IV**) (указаны R,R′ и т. пл. в °С): H, H (**IVa**), 202, ClH, 189,5, Br,H, 179, CH_3O, H, 194,5, OC_2H_5, H, 138 — 139, OC_3H_7,H, 103,5—104; OC_4H_9, H, 85,5—86,5; $OCH_2CH_2OCH_3$, H, 78,5—79,5; $OCH_2CH_2OC_2H_5$, H. 78,5; $OCH_2CH_2N(CH_3)_2$, H, 60,5—61,5; SCH_3, H, 164—164,5, SC_2H_5, H, 133—133,5; $SCH_2C_6H_5$, H, 155,5; $SCH_2CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, H, 75—76°; H, CH_3, 166—167; Cl, CH_3, 186,5—188; Cl (только в положении 2), H, 194; 2-метил-5-этилениминобензохинон-1,4, т. пл. 119,5—120°; 2,5-*бис*-(γ-этилениминопропиламино)-бензохинон-1,4, т. пл. 120,5—121,5°; 2-этиленимино-3-алкилнафтохиноны-1,4 (перечисляется значения алкила и т. пл. в °С): H, 173,5—178,5; CH_3, 131—132; Cl, 132—133; OC_2H_5, 66—66,5; SCH_3, 90,5—91,5; SC_2H_5, 85,5—86,5; $SCH_2C_6H_5$, 67—67,5, SCH_2CH_2S, 189,5—191,5; 6-этилениминохинолинхинон-5,8, т. пл. 161,5—162°; продукты, полученные при расщеплении этилениминового кольца у различных этилениминобензохинонов — замещ. бензохиноны (указаны радикалы в положении 2 и 5, 3 и 6 и т. пл. в °С): NHC_2H_4Cl, H, 210; NHC_2H_4Cl. Cl, 210—210,5; NHC_2H_4Cl, OCH_3, 181—181,5; NHC_2H_4Cl, OC_2H_5, 174,5 — 175,5; NHC_2H_4Cl, OC_3H_7, 130,5 — 131, NHC_2H_4Cl, SC_2H_5; $NHC_2H_4OCOCH_3$, Cl, 153—154; $NHC_2H_4SCOCH_3$, OC_2H_5, 145—145,5; $NHC_2H_4SCOC_6H_5$, OC_2H_5, 167—167,5; $NHC_2H_4OSO_2CH_3$, OC_2H_5, 129; $NHC_2H_4NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, Cl, 189,5. **I** ($R{=}C_6H_5CO$) высокоактивный протравитель в борьбе с болезнями набухания у растений, **III** обладает хорошим бактериостатич. действием, особенно против стрептококков, **IVa** активен в борьбе с саркомой Иошида у крыс. Ю. Б.

54389. Фосфорные кислоты в органических системах. II. «Полифосфорная кислота» как катализатор в перегруппировке Фриса. Гарднер (Phosphorus acids in organic systems. II. «Polyphosphoric acid» as a catalyst in the Fries rearrangement. Gardner Pete D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4674—4675 (англ.)

$C_6H_5OCOCH_3$ (**I**) при действии полифосфорной к-ты (**II**) в умеренных условиях превращается на 50% в 4-$HOC_6H_4COCH_3$ (при 90°, 1,5 часа, выход 35%); а $C_6H_5OCOC_6H_5$ (**III**) (30 *г* **III**, 220 *г* **II**, 2,5 часа, 80°) — в смесь 4-$HOC_6H_4COC_6H_5$ (**IV**), выход 25%, и бензоата **IV**, выход 13%, т. пл. 111—113°. Диацетат резорцина (2 часа, 70°) образует 19,1% 4,6-диацетилрезорцина. **II** по сравнению с $AlCl_3$ не является лучшим катализатором в перегруппировке Фриса. **II** отличается тем, что он способствует перегруппировке только в пара-положение, причем, повидимому, р-ция не проходит через стадию образования орто-изомера. **I** с C_6H_5COOH (1 час, 86—90°) дает в качестве главного продукта р-ции (21%) 4-$CH_3COC_6H_4OCOC_6H_5$ (**V**) и немного (3%) 4-$C_6H_5COC_6H_4OCOCH_3$, что указывает на неактивность бензоил-катиона в этих условиях. Напротив, ацетилирование (CH_3COOH) **III** проходит нормально и приводит к образованию только **V** (21%). При конденсации **I** с CH_3COOH (1,5 часа, 75°) получают 50% 4-$CH_3COC_6H_4OCOCH_3$ (**VI**). Р-цией 47 *г* фенола с 60 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 450 *г* **II** (1,5 часа, 75°) получают 51% **VI**, т. кип. 165—170°/19 *мм*, т. пл. 52—54° (из этилацетата-петр. эф.). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 31572. Е. Ф.

54390. Метилендезоксибензоины. Сообщение I. Получение и реакции метилендезоксибензоинов. Фиссельман, Рибка (Über Methylendesoxybenzoine. I Mitteilung. Darstellung und Reaktionen der Methylendesoxybenzoine. Fiesselmann Hans, Ribka Joachim), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 27—39 (нем.)

Конденсацией соответствующих дезоксибензоинов (**I**) с формальдегидом в присутствии пиперидина (**II**) или его ацетата синтезированы метилендезоксибензоин (**IIIa**), 4-метил-(**IIIб**), 4-метокси-(**IIIв**), 4,4′-диметокси-(**IIIг**), 4-хлор-(**IIIд**), 4′-метокси-(**IIIе**) и 4′-нитро-(**IIIж**) метилендезоксибензоины, охарактеризованные в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) (**IVa—ж**). **III** дают продукты присоединения: **IIIa** образует с Br_2 или HCl 2,3-дибром-(**Va**) или 3-хлор-(**Vб**) 1,2 дифенилпропаноны-1; из **IIIa-д** и **II** получены соответственно 1,2-дифенил- (**VIa**), 2-фенил-1-*n*-толил-(**VIб**), 2-фенил-1-*n*-анизил-(**VIв**), 1,2-ди-*n*-анизил—(**VIг**) и 2-фенил-1-хлорфенил-(**VIд**) 3-пиперидилопропаноны-1; при р-ции **IIIa** или **IIIг** с 3 молями соответствующих реактивов Гриньяра образуются α-этил- (**VIIa**), α-пропил- (**VIIб**) или α-бензил-(**VIIв**) дезоксибензоины или аналогичные дезоксианизоины (**VIIIa—в**). Р-цией дезоксибензоина (**Ia**) с **IIIa**, или **IIIa** с 4-метилдезоксибензоином (**Iб**) получены 1,2,4,5-тетрафенил- (**IXa**) и 2,4,5-трифенил-1-*n*-толил-(**IXб**)-пентандионы-1,5; **IXa** получен также из **IIIa** в CH_3OH + KOH. При кипячении 3 часа 10,4 *г* **IIIa** с 5 *г* малеинового ангидрида (**X**) в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ образуется некристаллизующееся в-во, которому приписано строение полимеризованного аддукта **IIIa** и **X**; аналогичный результат получен при сплавлении **IIIг** с **X** и при нагревании **VIa** с $(CH_3CO)_2O$ и **X**. При нагревании (3 часа, 185—205° или 6 час., 190—220°) **IIIa** или **IIIг** с $CH_2{=}CHCN$ в $C_6H_5NO_2$ в присутствии гидрохинона (**XI**) образуется 5,6-дифенил-(**XIIa**) при 5,6-ди-*n*-анизил-2 (или 3?)-циан-2,3-дигидропироны, выход 41,4 и 16,7%, т. пл. 108 (из CH_3OH) и 147—148° (из CH_3OH + CH_3COOH). При перегонке **XIIa** в высоком вакууме в атмосфере N_2 получены **IIIa** и в-во т. пл. 121—122° (из CH_3OH). При нагревании (14 час., 180°) 0,05 моля **IIIa** с 0,2 моля $CH_2{=}CH_2OC_4H_9$ в присутствии 0,1 *г* **XI** получен 2-бутокси-5,6-дифенил-2,3-дигидропиран, выход 91,2%, т. кип. 154—154,5°/0,1 *мм*, при действии на который 2,4-динитрофенилгидразина образуется ДНФГ 4,5-дифенилпентанон 5-аля-1, т. пл. 166° (из CH_3OH+CH_3COOH). При нагревании (24 часа 100°) 0,05 моля **IIIa** с 30 *мл* 2,3-диметилбутадиена в присутствии **XI** образуется, повидимому, 4,5-диметил-1-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензофенон, выход 46%, т. пл. 89—90° (из CH_3OH). К 0,1 моля **Ia** в 80 *мл* CH_3OH и 30 *мл* 30%-ного CH_2O приливают по каплям при 100° 0,5 *мл* **II** в 10 *мл* CH_3OH, или к кипящей смеси 0,1 моля **Ia**, 80 *мл* CH_3OH и 30 *мл* 30%-ного CH_2O добавляют 1,5 *г* **VIa** в 15 *мл* CH_3OH; кипятят 3 часа, разбавляют водой и извлекают CH_2Cl_2 **IIIa**, выход 86,5%, т. кип. 124—127°/0,1 *мм*, т. пл. 29° (из CH_3OH); **IVa**, т. пл. 227° (из CH_3COOH); или конц. р-р 0,02 моля **VIa** в CH_3COOH нагревают 10 мин. при 60° и получают **IIIa**, выход 88%. Из 0,05 моля **Iб**, 40 *мл* CH_3OH, 7 *мл* 30%-ного р-ра CH_2O, 0,5 *мл* **II** и 0,5 *мл* CH_3COOH в 5 *мл* CH_3OH получают **IIIб**, выход 53%, т. кип. 129—135°/0,07 *мм*; **IVб**, т. пл. 221° (разл.; из CH_3COOH). Аналогично получают (указаны выход в %, т. кип. и (или) т. пл. в °С, т. пл. **IV** в °С): **IIIв**, 81,3, 52 (из CH_3OH), **IVв**, 211 (из CH_3OH + CH_3COOH); **IIIг**, 69, 61 (из

CH_3OH), **IVг**, 170 (из $CH_3OH + CH_3COOH$); **IIIд**, 67, 48 (из петр. эф.), **IVд**, 229 (из $CH_3COOH + CH_2Cl_2$); **IIIе**, 54, 141—142/0,05 *мм*, **IVе**, 199—200 (из CH_3COOH) (образуется также димер **IIIе**, т. пл. 169° (из $CH_3OH + CH_3COOH$)); **IIIж**, 46,7, 176—178/0,1 *мм*, 65—66 (из CH_3OH), **IVж**, 223 (из CH_3COOH). К 0,005 моля **IIIа** в 10 *мл* CCl_4 приливают 0,78 *г* Br_2 в CCl_4 и получают **Va**, выход 76,3%, т. пл. 91° (из CH_3OH). К 200 *мл* эфира, насыщ. HCl при 0°, приливают 0,05 моля **IIIа** в 20 *мл* эфира, в смесь пропускают в течение 1 часа HCl и выделяют **Vб**, выход 77,5%, т. пл. 62° (из CH_3OH). 0,005 моля **IIIа** растворяют в 2 *мл* **II** и через 16 час. отделяют **VIa**, выход 50%, т. пл 91° (из CH_3OH), или 0,05 моля **Ia**, 5 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O и 5 *г* **II** в 50 *мл* CH_3OH оставляют на 2 часа и получают **VIa**, выход 84%; аналогично получают (указаны выход в % и т. пл. в °C): **VIб**, 51,6, 98 (из петр. эф.); **VIв**, 42, 120 (из петр. эф.); **VIг**, 61, 96 (из петр. эф.); **VIд**, 54,8, 81 (из петр. эф.). К охлаждаемому р-ру CH_3MgJ (из 3,6 *г* Mg, 0,15 моля CH_3J в 150 *мл* эф.) постепенно приливают в атмосфере N_2 р-р 0,05 моля **IIIа** в 150 *мл* C_6H_6, оставляют на 2 часа при 0° и через 16 час. (20°) получают **VIIa**, выход 52%, т. кип. 134—143°/0,16 *мм*, т. пл. 57° (из CH_3OH). Аналогично получают (указаны выход в %, т. кип. в °C и (или) т. пл. в °C): **VIIб**, 51,2, 160—164°/0,8; оксим, т. пл. 99°; **VIIв**, 35, 121 (из CH_3OH); **VIIIа**, 60, 203/0,7 *мм*; **VIIIб**, 53, 212—213/0,6 *мм*, 195—196/0,14 *мм*; **VIIIв**, 83, 122 (из $CH_3OH + CH_3COOH$). 0,01 моля **Ia**, 0,012 моля **IIIа** и 25 *мл* CH_3OH, несколько капель конц. р-ра CH_3ONa (метод А) кипятят 2 часа, через ~16 час. нагревают до кипения и получают **IXa**, выход 98,7%, т. пл. 149°; *бис*-ДНФГ, т. пл. 269° (из $CH_3OH + CH_2Cl_2$); 0,005 моля **IIIа** в 5 *мл* 20%-ного KOH в CH_3OH и несколько капель воды нагревают 15 мин. при 100°, выход **IXa** 74,1%. Из **IIIа** и **Iб**, аналогично методу А, получают **IXб**, выход 54,8%, т. кип. 245—255°/0,1 *мм* (в атмосфере N_2). Д. В.

54391. **Метилендезоксибензоины. Сообщение II: димеризация метилендезоксибензоинов. Фиссельман, Рибка** (Über Methylendesoxybenzoine. II. Mitteilung: Die Dimerisierung der Methylendesoxybenzoine. Fiesselmann Hans, Ribka Joachim), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 40—51 (нем.)

Метилендезоксибензоин (**Ia**) и 4-метокси-(**Iб**), 4-метил-(**Iв**), 4-хлор-(**Iг**), 4′-метокси-(**Iд**) и 4′-нитро-(**Iе**) метилендезоксибензоины при длительном хранении при 20° или, быстрее, при нагревании, димеризуются с образованием 2,5,6-трифенил-2-бензоил-(**IIa**), 2,5-дифенил-6-анизил-2-анизоил-(**IIб**), 2,5-дифенил-6-*п*-толил-2-*п*-толуил-(**IIв**), 2,5-дифенил-6-*п*-хлорфенил-2-*п*-хлорбензоил-(**IIг**), 6-фенил-2,5-дианизил-2-бензоил-(**IIд**) или 6-фенил-2,5-ди-*п*-нитрофенил-2-бензоил-(**IIе**)-2,3-дигидропиранов; метилендезоксианизоин в аналогичных условиях не димеризуется, а распадается на анисовую к-ту и анизил, т. пл. 133° (из CH_3OH). **IIa** (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 196° (из $CH_3OH + CH_3COOH$), оксим, т. пл. 183—184 (из этилацетата)) обесцвечивает р-р Br_2 в CCl_4 и нагреванием при 250—260° превращается в **Ia**. Строение **IIa** доказано: а) образованием при его окислении CrO_3 в CH_3COOH бензоата 4-окси-1,4,5-трифенилпентандиона-1,5 (выход 43%, т. пл. 116° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 240° (из CH_3OH-CH_3COOH); оксим, т. пл. 183° (из CH_3OH)), гидролизованного кипящим р-ром KOH в CH_3OH до 4-окси-1,4-дифенилбутанона-1, выход 32%, т. пл. 95° (из бзл.-петр. эф.) и C_6H_5-COOH, и б) гидролизом горячим р-ром HCl в CH_3OH до 5-окси-1,2,5,6-тетрафенилгександиона-1,6 (**III**), выход 94%, т. пл. 246° (из диоксана); диоксим, т. пл. 246—247° (из диоксана). Суспензия **III** в $(CH_3CO)_2O$ окислена CrO_3 при 70° в 1,2,5-трифенилпентандион-1,5, выход 77%, т. пл. 96° (из CH_3OH), и C_6H_5COOH. Строение **IIб** доказано гидролизом конц. р-ром HCl при 100° в $C_6H_6 + CH_3OH$ до 5-окси-2,5-дифенил-1,6-дианизилгександиона-1,6 [выход 86%, т. пл. 210° (из диоксана); диоксим, т. пл. 195—196° (из бзл.-CH_3OH)], окисленного аналогично **III** в анисовую к-ту и 2,5-дифенил-1-анизилпентандион-1,5 (**IV**), выход 70,5%, т. пл. 91—92° (из CH_3OH). 1,2 *г* **IV** при кипячении 7 час. с 0,45 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 15 *мл* CH_3OH образуют 2,5-дифенил-6-анизилпиридин, выход 22,3%, т. пл. 135—136°; строение **IV** подтверждено синтезом по Михаэлю из 4-метоксидезоксибензоина (**V**) и β-хлорпропиофенона (**VI**) (0,01 моля **V**, 0,001 моля **VI**, 3,12 *г* CH_3COOH, CH_3ONa в CH_3OH, кипячение 75 мин., выход **IV** 70%). При нагревании (8 час., 100°) 0,08 моля **IIa** в 250 *мл* CH_3COOH с 0,16 моля Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH получены 3 в-ва: т. пл. 228° (А) и 252° (из $(CH_3CO)_2O$) и 212° (Б); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 253° (разл.; из CH_3OH-CH_2Cl_2); Б при нагревании с конц. H_2SO_4 превращается в А и является продуктом окисления **IIa**. В ходе установления строения **IIa**, конденсацией C_6H_5ONa с α-бромфенилацетоном получен 1-фенокси-1-фенилпропанон-2 (**VII**), т. кип. 130°/0,1 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 121° (из CH_3OH); **VII** циклизован действием конц. H_2SO_4 при т-ре $<0°$ в 3-метил-2-фенилкумарон, выход 14,6%, т. пл. 33° (из водн. CH_3OH). 0,1 моля **Ia** оставляют на 35 дней при 20°, или нагревают 5 час. при 130°, или кипятят 8 час. в CH_3COOH и получают **IIa**, выход 42, 86 или 55%, т. пл. 108,5—109° (из CH_3OH). Нагреванием **Iб—е** (3—8 час. при 140—160°) получают **II** (указаны выход в % и т. пл. в °C): **IIб**, 72, 174 (из $CH_3OH + CH_3COOH$); **IIв**, 65, 175—176 (из этилацетата); **IIг**, 80, 167 (из этилацетата); **IIд**, 82, 169—170 (из CH_3OH + этилацетат); **IIе**, 50, 208—209 (из CH_3OH + этилацетат). Д. В.

54392. **0,2,4- и 2,6-диоксидезоксибензоинах. Либерман, Муайе** (Sur les dihydroxy-2 : 4 et 2 : 6 désoxybenzoïnes. Libermann David, Moyeux Maurice), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2428—2430 (франц.)

Установлено, что продукт с т. пл. 115°, рассматриваемый ранее как «чистый» 2,4-диоксидезоксибензоин (**I**) (Badcoock, Coll., J. Chem. Soc., 1950, 2961), из которого было получено два различных производных (см. РЖХим, 1954, 45031), содержит примесь 2,6-диоксидезоксибензоина (**II**) γ-изомера (**IIa**) и β-изомера (**IIб**). Это доказано исчерпывающим экстрагированием образца **I** кипящим циклогексаном, в результате чего остается ~15% темного в-ва, а также выделением окисленного **I** (**III**), выход ~15%, т. пл. >300°, из щел. фракции после обработки образца **I** C_6H_6 и 5%-ным водн. р-ром соды (по методу противоточного распределения) и, наконец, выделением **IIa**, т. пл. 177° (из бзл. и циклогексана; 1 : 2) из бензольных маточных р-ров после кристаллизации неочищ. **I**; **IIa** не дает оксима. **IIa** получен также при восстановлении **III** Zn и HCl (к-той). **IIб**, т. кип. 205—210°/0,9 *мм* (192—194°/0,2 *мм*), т. пл. 118°, получают при фракционной разгонке неочищ. **I**; диметильное производное **IIб**, т. пл. 53° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 240° (**IV**). При нагревании **IV** с р-ром щавелевой к-ты получают **IIб**. Наличие примеси **IIa** и **IIб** в **I** подтверждается также образованием при обработке **I** $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa соответственно 7-ацетокси-2-метилизофлавона, выход 65%, т. пл. 164°, и триацетоксидезоксибензоина, т. пл. 210° (выделен из маточного р-ра после отделения **IV**), для которого предложена ф-ла 2,6-$(CH_3COO)_2C_6H_3C$-$(OCOCH_3)CHC_6H_5$. Л. И

54393. **Синтез дихлорхалконов. Гхадавала, Эймин** (The synthesis of dichloro chalkones. Ghadawala D. B., Amin G. C.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 5, 268 (англ.)

К спирт. р-ру эквивалентных кол-в 2,5-дихлорацето-

фенона и ArCHO добавляют при охлаждении 40%-ный р-р щелочи, нагревают на водяной бане и оставляют на ~12 час. при 25—30°, смешивают с ледяной водой, халкон $2,6\text{-}Cl_2C_6H_3COCH{=}CHAr$ (I), кристаллизуют из спирта или CH_3COOH, выход 40—50% (приведены заместитель в Ar, т. пл. в °C I): 2-окси, 142; 4-окси, 160; 3,4-метилендиокси, 122; 3-метокси-4-окси, 133. Эти же I, а также I ($Ar = 4\text{-}CH_3OC_6H_4$), т. пл. 104°, и I ($Ar = C_6H_5$), т. пл. 78°, получены конденсацией в присутствии $POCl_3$. Е. Ф.

54394. **Расщепление фенилэтилуксусной кислоты (2-фенил-*н*-масляной кислоты) $C_6H_5CH(C_2H_5)COOH$. (Рассмотрение случая смешанных кристаллов).** Д е л е п и н, Л а р е з (Dédoublement de l'acide phényléthylacétique ou acide phényl-2 butyrique normal $(C_6H_5)(C_2H_5)CH\cdot CO_2H$, (avec considérations sur le cas des cristaux mixtés). D e l é p i n e M a r c e l, L a r é z e F e r n a n d e, m-l l e), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 104—108 (франц.)

Получена *d*-фенилэтилуксусная к-та (I) из рацемата (II) расщеплением при помощи цинхонидина (III) (Levene P. A. и др., J. Biol. Chem., 1930, **88**, 27). Пользуясь различной растворимостью соли (IV), образованной I и III, и соли (V), полученной из *l*-фенилэтилуксусной к-ты (VI) с III, в водн. спирте удалось выделить IV, когда соотношение III: II равно 1 : 2 (10 *г* II, 6 *мл* 10 н. NaOH, 11,3 *г* сульфата III, 200 *г* 32%-ного спирта, выход IV 13,5 *г*). После разложения IV HCl к-той (1 *г* IV, 0,5 *мл* конц. HCl, 10 *мл* H_2O, 6 *мл* C_6H_6 или эфира) и 4 перекристаллизаций из 96%-ного спирта получена I с $[\alpha]D + 96{,}5°$. При соотношении III к II = 1 : 1 получают V, которая после разложения HCl дает VI с $[\alpha]D - 96{,}5°$ (после 3 перекристаллизаций из спирта и воды). При работе с кодеином (VII) в 96%-ном спирте менее растворимой оказалась соль, образованная из VI и VII (10 *г* II, 19,3 *г* VII, 200 *мл* 96%-ного сп.). После ее разложения HCl получено 8,4 *г* VI с $[\alpha]D$ —81° (эф.). В. Р.

54395. **β-Диэтиламиноэтиловые эфиры пространственно затрудненных алкилзамещенных бензойных кислот.** Р а б д ж о н, Ф р о н а б а р г е р, Л и н с т р о м б е р г (β-Diethylaminoethyl esters of sterically hindered alkyl substituted benzoic acids. R a b j o h n N o r m a n, F r o n a b a r g e r J. W., L i n s t r o m b e r g W. W.), J. Organ. Chem. 1955, **20**, № 2, 271—273 (англ.)

Так как в организме прокаин (I) претерпевает гидролиз по эфирной связи, то более продолжительного физиологич. действия следует ожидать от аналогов I, у которых такой гидролиз затруднен. С этой целью был синтезирован ряд β-диэтиламиноэтиловых эфиров пространственно затрудненных бензойных к-т, содержащих только алкильные заместители, путем бромирования в ядро соответствующих углеводородов и последующего превращения бромидов с реактивом Гриньяра в замещ. бензойные к-ты, K-соли которых затем действием хлоргидрата (ХГ) $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (II) переводились в ХГ аминоэфиров. $2,3,5,6\text{-}(CH_3)_4C_6HCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2\cdot HCl$ (III) обладает более сильным и продолжительным местным анестезирующим действием и менее токсичен, чем I. К 4 молям технич. триэтилбензола и 0,5 моля $AlCl_3$ при ~100° за 3,5 часа прибавляют 4 моля C_2H_5Br, через 27 час. (~100°) получают 237 *г* смеси тетраэтилбензолов с т. кип. 62—64°/1 *мм*. К 1,25 моля этой смеси при 0—10° прибавляют 1,83 моля $ClSO_3H$, выливают в 300 *г* льда, экстрагируют эфиром, р-ритель отгоняют и к остатку осторожно прибавляют 500 *мл* 25%-ного р-ра NaOH. Смесь нагревают до 95°, прибавляют 500 *мл* воды, охлаждают, осадок 1,2,4,5-тетраэтилбензосульфоната Na отфильтровывают, перекристаллизовывают из воды, вносят в 1 *л* 50%-ной H_2SO_4 и гидролизуют перегретым паром при 140°, получают 1,2,4,5-тетраэтилбензол, выход 99 *г*, т. кип. 63—65°/1 *мм*, т. пл. 9—10°. 2,6-диметилбромбензол (т. кип. 101—103°/22 *мм*) синтезируют из 2,6-диметиланилина (РЖХим 1954, 19746). Прямым бромированием соответствующих углеводородов получают (даны в-во, т. кип. в °C/*мм*): броммезитилен, 110—112/18; бромдурол, 111—113/6; бромпентаметилбензол, т. пл. 157—159°; 2,4,6-триэтилбромбензол, 92—94/4; 2,6-диметил-4-*трет*-бутилбромбензол, т. пл. 48—50°; 2,4,6-триизопропилбромбензол, 110—112/4; 2,3,5,6-тетраэтилбромбензол (IV), 97—99/1. Из 0,27 моля IV, 0,5 моля C_2H_5Br и 0,79 *г-атома* Mg после карбоксилирования получают 2,3,5,6-тетраэтилбензойную к-ту (V), выход 56%, т. пл. 106—107,5° (из разб. сп.). Аналогичным путем приготовлены следующие замещ. бензойные к-ты (даны т. пл. в °C): 2,6-диметил-(VI), 114—116; 2,4,6-триметил-(VII), 151—154; 2,3,5,6-тетраметил-(VIII), 176—179; 2,3,4,5,6-пентаметил-(IX), 204—207; 2,4,6-триэтил-(X), 113—114; 2,6-диметил-4-*трет*-бутил-(XI), 164—165; 2,4,6-триизопропил-(XII), 183—184. 0,1 моля VIII, 0,2 моля $KHCO_3$ и 250 *г* безводн. толуола кипятят до прекращения выделения воды (~6 час.), охлаждают, прибавляют 0,1 моля II, кипятят 25—30 час. Продукт промывают 10%-ным NaOH, органич. слой сушат, HCl (газом) осаждают III, выход 55%, т. пл. 192—194° (из абс. сп.+ абс. эф.). Аналогичным путем получают ХГ β-диэтиламиноэтиловых эфиров следующих к-т (даны т. пл. в °C): V, 151—152; VI, 161— 164; VII, 182—184; IX, 204—206; X, 145—146; XI, 158—159; XII, 195—197. В. А.

54396. **Модельная реакция фиксирования CO_2.** К р а м е р, П р о с к е (Modellreaktion zur CO_2-Fixierung. C r a m e r F., P r o s k e B a r b a r a), Angew. Chem., 1956, **68**, № 3, 120 (нем.)

Na-производное метилового эфира бензоина дает с CO_2 к-ту $C_6H_5COC(C_6H_5)(OCH_3)COOH$, которая при действии водн. щелочи распадается на C_6H_5COOH и $C_6H_5C(OCH_3)COOH$; этот процесс моделирует ассимиляцию CO_2 1,5-дифосфатом рибулозы. М. В.

54397. **Новый метод получения перекисей диацилов.** Д е - Т а р, К а р п и н о (A new method for the preparation of diacyl peroxides. D e T a r D e L o s F., C a r p i n o L o u i s A), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6370—6371 (англ.)

Получена $(C_6H_5CO_2)_2$ (I) в безводн. среде взаимодействием C_6H_5COCl (II) с комплексными соединениями H_2O_2 и мочевины (К-1) или H_2O_2 и дициклогексиламина (К-2). Смесь 25,5 ммоля К-1 и 50 ммолей II в 50 *мл* абс. эфира перемешивают, охлаждают до ~0°, прибавляют 50,5 ммоля C_5H_5N, через 10 час. (можно через 3—4 часа при более энергичном перемешивании) осадок обрабатывают водой и затем CH_3OH, получают I, выход (дополнительное кол-во I выделяют из эфир. р-ра) 62%, т. пл. 104—106° (разл.). К р-ру 17,8 ммоля К-2, т. пл. 92—94°, (Wagner-Jauregg T., J. Amer Chem. Soc., 1952, **74**, 1358) в 175 *мл* эфира при <20° добавляют 35,6 ммоля II, охлаждают (~30 мин. ~0°), фильтрат упаривают, обрабатывают CH_3OH, выход I 21%, т. пл. 105—106° (разл., из этилацетата + петр. эф.). К-1 получают по описанному методу (Lu C. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 1507), за исключением того, что после нагревания реакционной смеси при 60° К-1 выделяют простым охлаждением, сушат на воздухе. Е. Ф.

54398. **Конденсация бензальдегида с бромацетонитрилом.** В у л ь ф с о н Н. С., В и н о г р а д Л. Х., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 4, 669—670

Найдено, что при взаимодействии $BrCH_2CN$ (I) с C_6H_5CHO (II) в присутствии Zn, в условиях р-ции Реформатского, получается β-окси-β-фенилпропионитрил (III). Строение III доказано данными анализа, гидролизом в описанный ранее β-окси-β-фенилпропиоамид

(IV) и превращением при кипячении с NaOH в коричную к-ту К 21.3 *г* **II** и 18 *г* активированной Zn-пыли в смеси 32 *мл* C_6H_6 и 8 *мл* эфира за 30 мин. приливают 24 *г* **I** (d_{20}^{20} 1,810), кипятят 2 часа и после обычной обработки выделяют **III**, выход 14,2 *г*, т. кип. 147—151°/4—5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5308, d_{20}^{20} 1,1179. 0,08 *г* **III** и 1,5 *мл* 12%-ной H_2O_2 в присутствии 1 капли 1 н. NaOH и 0,5 *мл* спирта встряхивают 30 мин. при 40—50° и через ~16 час (~20°) получают **IV**, т. пл. 120°. Н. В.

54399. **Конденсация левулиновой кислоты с ароматическими альдегидами.** **Захир, Каккер, Шанмукха-Рао** (Über die Kondensation von Lävulinsäure mit aromatischen Aldehyden. Zaheer S. H., Kacker, I. K. Schanmukha Rao N.), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 351—354 (нем.)

Конденсацией левулиновой к-ты (**I**) с ArCHO (**II**) в присутствии водно-спирт. NaOH (методы 1а, б) или смеси пиперидина с лед. CH_3COOH (метод 2) получены δ-бензилиденлевулиновые к-ты $ArCH{=}CHCOCH_2CH_2CH_2COOH$ (**III**). Метод 2 оказался более пригодным. Строение **III** подтверждено на примере **III** ($Ar = n\text{-}CH_3OC_6H_4$) окислением посредством $KMnO_4$ до анисовой и янтарной к-т. **III** не обнаружили свойств стимуляторов роста растений. По методу 1а к р-ру 0,04 моля **I** в 30 *мл* 12%-ного NaOH добавляют 0,04 моля **II** в 15—20 *мл* спирта, кипятят 2—3 часа, разбавляют водой, охлаждают и подкислением выделяют **III**. По методу 1б к 0,01 моля **I** в 6 *мл* 10%-ного NaOH добавляют 0,01 моля **II** в 8—9 *мл* спирта, оставляют на 2 часа при ~20°, кипятят 30 мин. и обрабатывают по предыдущему. По методу 2 0,05 моля **I**. 0,05 моля **II**, 2 *мл* сухого пиперидина, 6 *мл* лед. CH_3COOH и 40 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 6—8 час. до отделения 90% теоретич. кол-ва воды, охлаждают, смешивают с эфиром и остаток после удаления р-рителя обрабатывают смесью эфир + петр. эфир. Получены следующие **III** (приведены заместители в Ar, метод, выход в % неочищ. **III**, т. пл. в °С, в скобках р-ритель): —, 2, 60, 122—123 (вода); 2-HO, 1а, 55, 138 (вода); 3-HO, 2, 50, 136—137 (вода); 4-HO, 2, 55, 146—147 (вода или диоксан + петр. эф.) 2-CH_3O, 1б, 55, 154—155 (этилацетат); 3-CH_3O, 1б, 50, 128—129 (этилацетат); 4-CH_3O, 1б или 2, 60 (67), 132—134 (бзл. или этилацетат); 2-C_2H_5O, 1б, 50, 109—110 (водн. сп.); 4-C_2H_5O, 1б, 54, 225—226 (сп.); 4-HO-3-CH_3O, 1а, 19, 156—157 (водн. сп.); 2,4-$(CH_3O)_2$, 1б, 40, 148—149 (этилацетат); 3,4-метилендиокси-, 1б, 43, 150—151 (бзл. или сп.); 4-$(CH_3)_2N$, 1а, 66, 164—165 (хлф. + бзл.), 2-Cl, 2, —, 112—113 (50%-ный сп.); 4-Cl, 2, 50, 132—134 (бзл.); 3,4-Cl_2, 2, 40, 140—141 (бзл.). Е. Ф.

54400. **N-арилмалеинимиды, их получение и свойства.** **Кретов А. Е., Кульчицкая Н. Е.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 208—213

Изучена циклизация N-арилмалеинаминовых к-т (**I**), $ArNHCOCH{=}CHCOOH$ в N-арилмалеинимиды (**II**) под влиянием различных конденсирующих средств. Наилучшие результаты достигнуты при действии $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa. При действии $(CH_3CO)_2O$ на **I** в более жестких условиях происходит переацилирование с образованием малеинового ангидрида и производных ацетанилида. Легкость циклизации **I** указывает на их *цис*-строение. Смесь 0,03 моля **I**, 1 *г* CH_3COONa и 0,09 моля $(CH_3CO)_2O$ нагревают 20—40 мин. при 40—80° и выливают на лед; получают следующие **II** (перечисляются арил, выход в %, т. пл. в °С) (из бзл. + бзн.): *o*-$CH_3OC_6H_4$, 79, 119—120°; *o*-ClC_6H_4, 80, 59—60; *n*-ClC_6H_4, 79, 109—110; β-$C_{10}H_7$, 92, 154—155; *n*-$C_6H_5N_2C_6H_4$, 85, 160—161; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 88, 109—110; 2,4, 5-$Cl_3C_6H_2$, 82, 104; 4-Cl-2-$NO_2C_6H_3$, 90, 169; 2-NO_2-4-$C_2H_5OC_6H_3$, 87, 83; 3-NO_2-4-$CH_3C_6H_3$, 86, 102; 5-NO_2-2-$CH_3C_6H_3$, 90, 167—168; 4-Cl-2-$CH_3C_6H_3$, 91,68; *n*-$CH_3CONHC_6H_4$, 84, 166. К 9,5 *г* N-фенилмалеинаминовой к-ты (**Iа**) при 100—130° прибавляют 3 *г* P_2O_5 (т-ра поднимается до 160—180°), выход N-фенилмалеинимида (**IIа**) 56%, т. пл. 88—89° (из бзл. + бзн.). Также получают N-*n*-толилмалеинимид, выход 51%, т. пл. 141—143°, и N-*n*-анизилмалеинимид, выход 51%, т. пл. 148°. К кипящему р-ру 9,5 *г* **Iа** в 150 *мл* ксилола прибавляют 1,7 *г* PCl_3 и кипятят 5 мин., получают **IIа**. При кипячении смеси 40—45 мин. образуется N-фенилимид хлорянтарной к-ты (**III**) с выходом до 30%, т. пл. 118—119°. Действием PCl_5 при 35—40° или $SOCl_2$ при ~20° на **Iа** получают **III** с выходом 67%. Также получают другие арилимиды хлорянтарной к-ты (перечисляются арил, выход в %, т. пл. в °С): *n*-$CH_3C_6H_4$, 70, 157; *м*-$CH_3C_3H_4$, 76, 137—138; *o*-$CH_3C_6H_4$, 70, 120—121; *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 68, 125; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 71, 142—143; *м*-$NO_2C_6H_4$, 79, 145—146; *n*-$NO_2C_6H_4$, 84, 173—174. П. А.

54401. **Реакции под действием солнечного света. XVIII. Димеризация *o*-фталевого ангидрида.** **Шёнберг, Мустафа** (Reactions in sunlight. XVIII. Dimerization of *o*-phthalaldehyde. Schönberg Alexander, Mustafa Ahmed), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5755—5756 (англ.)

Найдено, что при экспозиции 1 *г* *o*-фталевого ангидрида (**I**) в 25 *мл* C_6H_6 (в атмосфере CO_2 в ампуле) на солнечном свету в течение 1 дня (июль) образуется димер (**II**), выход почти колич., т. пл. ~184° (разл.; из ксилола, высушивание, 6 час. 100°); монофенилгидразон, т. пл. 220° (из ксилола); монооксим, т. пл. 139° (из петр. эф.). Строение **II** подтверждено образованием фталида при пиролизе **II** (150°, вакуум), а также ИК-спектром (присутствие характерных полос, указывающих на наличие в **II** групп CHO, C=O, CHOH, двух C—H-групп и двух заместителей в ароматич. ядре, находящихся в орто-положении, а также отсутствие полосы характерной для C—O—C-группы); следовательно молекулы **I** соединены посредством C—C-связи, а не эфирной группировкой, как это можно было предположить. Часть XVII см. РЖХим, 1956, 50719. А. К.

54402. **Синтез фталимидинов из шиффовых оснований и окиси углерода.** **Мурахаси** (Synthesis of phthalimidines from Schiff bases and carbon monoxide. Murahashi Shunsuke), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6403—6404 (англ.)

CO присоединяется к шиффовым основаниям в присутствии $Co_2(CO)_8$ (100—200 *ат*, 220—230°, 5—6 час.) с замыканием цикла и образованием имидинов. Так, из $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ получен 2-фенилфталимидин (**I**), выход 80%, т. пл. 263°, строение которого подтверждено синтезом путем восстановления N-фенилфталимида (**II**). При окислении **I** образуется **II**. Аналогично из *n*-$HOC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ получен 6-окси-2-фенилфталимидин, выход 70%, т. пл. 215—216°, из анила 1-нафтальдегида — 2-фенилбенз-[e]-изоиндолинон-1, выход 96%, т. пл. 177° (строение подтверждено образованием N-фенил-1,2-нафталимида при окислении), из анила 2-нафтальдегида — 2-фенилбенз-[f]-изоиндолинон-1, выход 80%, т. пл. 254°, окисляется в N-фенил-2,3-нафталимид. В работе описан первый случай введения CO в ароматич. ядро при применении $Co_2(CO)_8$. В присутствии воды или спирта, а также при замене Co на Ni, р-ция не идет. Я. К.

54403. **Превращение ψ-*o*-динитрозоароматических соединений в *o*-нитроариламины.** **Бойер, Рейниш, Данциг, Стонер, Саххар** (The transformation of ψ-*o*-dinitroso aromatic compounds into *o*-nitroaryl amines. Boyer J. H., Reinisch R. F., Danzig M. J., Stoner G. A.,

S a h h a r F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5688—5690 (англ.)

Изучено действие Cu и HCl (к-ты) на ψ-*o*-динитрозопроизводные ароматич. углеводородов, которым авторы приписывают гибридное строение. ψ-*o*-Динитрозобензол (I) под влиянием Cu + HCl количественно превращается в *o*-$NO_2C_6H_4NH_2$ (**II**). Первичным продуктом восстановления **I** является диоксим *o*-бензохинона (**III**), который, реагируя в *амфи*-форме, образует, вероятно, внутрикомплексное соединение с Cu, гидролиз которого, сопровождаемый процессом внутреннего окисления—восстановления, приводит к **II**. 4-метил-ψ-*o*-динитрозобензол в этих условиях дает смесь 39% 3-нитро-4-аминотолуола (**IV**) и 61% 3-амино-4-нитротолуола (**IVa**) (приведены данные полярографич. анализа **IV** и **IVa** и ИК-спектры их смесей). Бензфуразан не может быть промежуточным продуктом этой р-ции, так как он не реагирует с Cu + HCl. Однако, из ψ-1,2-$(NO)_2C_{10}H_6$ был получен нафтфуразан и лишь следы нитронафтиламина. *Син*-и *анти*-бензилдиоксимы (**V**) и дифенилфуроксан (**VI**) не реагируют с Cu + HCl. Диоксим 9,10-фенантренхинона при действии Cu + HCl дает Cu-комплекс. Р-р 0,02 моля **I** в 75 *мл* спирта обрабатывают 0,03 моля Cu-порошка и 4 *мл* конц. HCl, кипятят 20 час.; фильтруют, фильтрат обрабатывают 2 часа при 70—80° 25 *мл* 25%-ного NaOH, вновь фильтруют и охлаждением выделяют **II** с колич. выходом. Р-р 0,24 моля бензила и 0,4 моля $NH_2OH \cdot HCl$ в 400 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа; выделяют α-**V**, выход 59%, т. пл. 238—240° (из CH_3OH), β-**V**, выход 25%, т. пл. 205—206°. К р-ру 15 *г* α-**V** в 100 *мл* 10%-ного NaOH + 200 *мл* воды прибавляют 350 *мл* 1 н. NaOCl, получают **VI**, выход 97,3%, т. пл. 118°. При восстановлении **VI** Zn + CH_3COOH образуется, вероятно, γ-**V**, но одновременно протекает дегидратация с образованием дифенилфуразана, т. пл. 98°. **IV** окисляют H_2SO_5 в 3-нитро-4-нитрозотолуол и далее действием дымящей HNO_3 в 3,4-динитротолуол (**VII**). В р-ре 2 *г* **VII** в 100 *мл* CH_2OH-CH_2OH пропускают 23 часа NH_3 при 170—180°, выход **IVa** 76,4%, т. пл. 108—109° (из водн. сп.). П. А.

54404. Нитрование смесью уксусной и азотной кислот некоторых производных ванилина. Т р е н а р, Р о б е р (Application des propriétés nitrantes du mélange acide acétique-acide nitrique à quelques dérivés de la vanilline. T r a y n a r d P h i l i p p e, R o b e r t A n d r e), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11-12, 1364—1366 (франц.)

При нитровании ванилиновой к-ты (**I**) и ванилинового спирта (**II**) по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 46808) нитрования ванилина (**III**) смесью CH_3COOH и HNO_3 (с низкой конц-ией HNO_3) в основном образуется динитрогваякол (**IV**). Р-р 1 *г* **I** в 50 *мл* CH_3COOH нитруют 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,33). После упаривания р-ра в вакууме бензолом извлекают **IV**, остается небольшое кол-во нерастворимой в C_6H_6 5-нитрованилиновой к-ты (**V**), т. пл. 215°. **IV** образуется, повидимому, в результате декарбоксилирования **V** и последующего нитрования по месту отщепленной COOH-группы. При нитровании в тех же условиях *n*-оксибензойной к-ты выделены 3-нитро-*n*-оксибензойная к-та и *n*-нитрофенол. При нитровании **II** (полученного гидрированием **III** в присутствии скелетного Ni) с одновременным отщеплением CHO также образуется **IV**. **I** получена окислением **III** окисью серебра (1 моль **I**, ½ моля Ag_2O и 3 моля NaOH), выход 90%. Е. С.

54405. Использование диспропорционирования эфиров 2-пропаннитроновой кислоты для превращения галоидопроизводных в карбонильные соединения и бензальдегида в бензамид. Л и б е р м а н (The use of the disproportionation of esters of 2-propanenitronic acid to convert halides to carbonyl compounds and benzaldehyde to benzamides. L i e b e r m a n S. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1114—1116 (англ.)

При взаимодействии 2-нитропропана (**I**) с бензилиден-*бис*-диметиламином (**II**) получены оксим ацетона (**III**) и $C_6H_5CON(CH_3)_2$ (**IV**) вместо ожидаемого основания Манниха. Очевидно, здесь имеет место не C-, а O-алкилирование **I** и последующая перегруппировка α-диметиламинобензилового эфира 2 пропаннитроновой к-ты. **II** получен из C_6H_5CHO (**V**) и $(CH_3)_2NH$ (**VI**) в водн. р-ре, выход **II** 80%, т. кип. 57—60°/0,9 *мм*. Прибавляют к 0,25 моля **II** при 120—130° 0,25 моля **I** 2,5 часа, нагревают еще 1 час, получают **IV**, выход 94%, т. кип. 94—96°/0,5 *мм*, т. пл. 38—40°, и **III**, т. кип. 55°/20 *мм*, т. пл. 62—63°. При р-ции **I** с бензилиден-*бис*-пиперидином при 130—140° получены **V** и бензоилпиперидин, выход 54%. При попытке синтезировать N,N-диметилкапроамид аналогично **IV** получили 2-гексилиденгексаналь, выход 61%, т. кип. 80—82°/0,8 *мм*, n_D^{25} 1,4566, d_4^{25} 0,8438, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 132—133° (из сп.). При взаимодействии **VI** с 3,5,5-триметилгексаналем получили N-(1-окси-3,5,5-триметилгексил)-диметиламин, выход 64%, т. кип. 81°/22 *мм*. При кипячении эквимолярных кол-в **I** и $C_6H_5CH_2Cl$ в водн. KOH получили **V**, выход 49%, а из **I** и *n*-NO_2-$C_6H_4CH_2Cl$ — 2-метил-2-нитро-1-(*n*-нитрофенил)-пропан, выход 56% (неочищ.), т. пл. 64—65° (из сп.). Аналогично при взаимодействии **I** с соответствующими галоидными алкилами в спирте получили ундеканаль, выход 85%, т. кип. 64—66°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4500; ДНФГ, т. пл. 105—106°; оксим, т. пл. 71—72°; додеканаль, выход 46%, т. кип. 126—138°/15 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 100—101°; ДНФГ, т. пл. 102—103°; 3,4-метилендиоксифенилацетон, выход 90%, т. кип. 110—111°/0,8 *мм*; СК, т. пл. 158—159°; циклогександион-1,2 (р-ция начинается при 0°), выход 30%, т. кип. 80—81°/16 *мм*, *бис*-фенилгидразон, т. пл. 150—151°. В. К.

54406. Эпоксиэфиры. X. Получение и некоторые химические реакции аминоэпоксиэфира. С т и в е н с, Э т л и н г (Epoxyethers. X. The preparation and some chemical reactions of an amino epoxyether. S t e v e n s C a l v i n L., E t t l i n g B r u c e V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5412—5414 (англ.)

Конденсацией α-бромизобутирофенона (**I**) и Na-алкоголята (а) диметиламиноэтанола (**II**) синтезирован 1-фенил-1-(2-диметиламино) - этокси-2-метил - 1,2 - эпоксипропан (**III**); **III** относительно устойчив к катализируемому к-тами расщеплению цикла и только при кипячении 66 час. с разб. HCl гидролизуется в α-оксиизобутирофенон (**IV**), выход 73%, т. кип. 71°/0,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 181—183°, и **II**, выделенный в виде иодметилата (**IIб**), выход 76%, т. пл. 256—258°. **III** легко образует в эфирном р-ре иодметилат (**IIIa**), выход 96%, т. пл. 143—144 (из ацетона-бзл.), который не изменяется при выпаривании его водн. р-ра при 20°, но гидролизуется при кипячении 5 час. с водой в **IV**, выход 82%, и **II**, выделяемый в виде **IIб**, выход 88%. **III** не изменяется при длительном кипячении со **II**, также как **IIIa** при кипячении с **IIa** в CH_3NO_2, однако при кипячении 4 дня **IIIa** с CH_3OH в присутствии P_2O_5 образуется с 70%-ным выходом кеталь

$$\overset{+}{N}(CH_3)_3CH_2CH_2OC(C_6H_5)(OCH_3)COH(CH_3)_2 \quad J^- \qquad V$$

т. пл. 176—177° (из ацетона-CH_3OH), гидролизующийся разб. HCl в **IV** и **IIa**. Хлоргидрат **III** (**IIIб**) при нагревании 65 мин. при 150° превращается в α-метилакрилофенон (**VI**), выход 73%, т. кип. 41—43°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5324; при кипячении же **IIIб** в дибутиловом эфире получен α-хлоризобутирофенон (**VII**), выход 33%, т. кип. 76—79°/2 *мм*. Строение **VI** и **VII** подтверждено встречным синтезом. Нагреванием (30 мин., 35°)

эфирного р-ра эквимолярных кол-в **III** и 3,5-динитробензойной к-ты получен 3,5-динитробензоат **IV**, выход 89%, т. пл. 150—152° (из бзл.-петр. эф.). Р-р **IIa** (из 10,1 *г* Na и 0,88 моля **II**) в 0,47 моля **I** кипятят 2 часа, перегоняют и получают **III**, выход 81%, т. кип. 91—93°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4885, d_4^{25} 0,9896. К 0,035 моля **I** добавляют 25 *мл* $N(C_2H_5)_3$, 3 *мл* пиридина и 25 *мл* C_6H_6, кипятят 48 час. и получают **VI**, выход 73%. В р-р 5,1 *г* изобутирофенона в 15 *мл* $CHCl_3$ пропускают при 20° Cl_2 и получают **VII**, выход 88%. Сообщение IX см. РЖХим. 1955, 45799 Д. В.

54407. Бромирование замещенных амидов циануксусного эфира. Десай (Bromination of the substituted amides of cyanoacetic ester. Desai M., N.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 592—594 (англ.)

Изучено бромирование замещ. анилидов циануксусной к-ты общей ф-лы $NCCH_2CONHR$ (A), где R=бензил (**I**), R = *n*-толил (**II**), *o*-толил (**III**), *o*-ClC_6H_4 (**IV**), *м*-ClC_6H_4 (**V**), *n*-$CH_3OC_6H_4$ (**VI**), *м*-ксилил (**VII**), *o*-$CH_3OC_6H_4$ (**VIII**), *n*-$C_2H_5OC_6H_4$ (**IX**), *o*-$C_2H_5OC_6H_4$ (**X**), *м*-толил (**XI**), α-нафтил (**XII**) и β-нафтил (**XIII**). Бромирование происходит в CH_3COOH, но не в $CHCl_3$ (ср. West, J. Chem. Soc., 1922, **121**, 2196). При действии 1 моля Br_2 в случае **I—X** 1 атом Br вступает в CH_2-группу, в случае **XI—XII** замещение происходит только в ароматич. ядре в положение 4 (т. пл. бромпроизводных **XI** и **XII** 155 и 214—215° соответственно), а в случае **XIII** образуется смесь продуктов. При действии 2 молей Br_2, как показано на примере **III**, **XI — XIII**, замещение наступает как в CH_2-группе, так и в ароматич. ядре. Для получения монобромпроизводных амидов (МА) к 0,01 моля амида в 10—15 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 0,01 моля 20%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, через ~ 12 час. выпаривают (2—4 дня), промывают смесью C_6H_6 + петр. эфир и кристаллизуют из спирта, C_6H_6, или их смеси. Получены следующие МА с Br в CH_2-группе (приведены исходный А, т. пл. в °С МА): **I**, 150—151; **II**, 186; **III**, 189—191; **IV**, 171—173, **V**, 170—172; **VI**, 183—185; **VII**, 171—172; **VIII**, 163—165; **IX**, 187—189; и дибромзамещ. А (приведены исходный А, арил, т. пл. в °С); **III**, 5-бром-*o*-толил, 192—193°; **XI**, 4-бром-*м*-толил, 189—191; **XII**, 4-бром-α-нафтил, 194—195; **XIII**, 1-бром-β-нафтил, 193—195. Для получения А 0,2 моля RNH_2 и 0,2 моля циануксусного эфира нагревают 7 час. при 160—170°, смешивают с водой, продукт промывают смесью C_6H_6 + петр. эфир (приведены А, т. пл. в °С): **VIII**, 126—128 (из водн. сп.); **IX**, 175—177 (из сп.), **X**, 112—113 (из водн. CH_3COOH). Е. Ф.

54408. Структура «6-метилметадона». Беккетт, Кейси (The structure of «6-methylmethadone». Beckett A. H., Casy A. F.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, **7**, № 3, 204—206 (англ.)

Встречным синтезом показано, что описанный ранее (РЖХимБх, 1956, 7189) продукт конденсации (**I**) 1-хлор-2-диметиламино-2-метилпропана с нитрилом дифенилуксусной к-ты представляет собой нитрил 3-диметиламино-3-метил-1,1-дифенилвалериановой к-ты; следовательно, кетон («6-метилметадон»), образующийся из **I** и C_2H_5Mg Br, является 6-диметиламино-6-метил-4, 4-дифенилгептаноном-3. Смесь 10 *г* этилового эфира 3,3-диметилакриловой к-ты, т. кип. 152—156°, и 25 *мл* 33%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ в спирте оставляли на 16 дней, перегонкой выделяли неочищ. этиловый эфир 3-диметиламино-3-метилмасляной к-ты (**II**), выход 1,7 *г*, т. кип. 95—100°/18 *мм*; пикрат, т. пл. 137—138° (из сп.). 1,7 *г* **II** в 5 *мл* эфира добавляли при охлаждении к р-ру C_6H_5MgBr (из 0,7 *г* Mg и 4,7 *г* C_6H_5Br), оставляли на 0,5 часа при ~20°, разлагали NH_4Cl, подкисляли лед. CH_3COOH, осадок отделяли и подщелачивали разб. NH_4OH, выход 3-диметиламино-3-метил-1,1-дифенилбутанола-1 (**III**) 0,45 *г*, т. пл. 144—145° (из сп.). 0,5 *г* **III** кипятили 30 мин. с 1 *мл* конц. HCl и 3,3 *мл* лед. CH_3COOH, упаривали в вакууме, получали хлоргидрат 3-диметиламино-3-метил-1,1-дифенилбутена-1 (**IV**), пикрат, т. пл. 155° (из сп.). 0,5 *г* **IV** в 10 *мл* спирта встряхивали в атмосфере H_2 4 часа с 0,5 *г* 5%-ного Pd/C, спирт отгоняли в вакууме, остаток обрабатывали водой, промывали эфиром, подщелачивали разб. NH_4OH экстрагировали эфиром 3-диметиламино-3-метил-1,1-дифенилбутан, выход 0,11 *г*, т. пл. 94—95° (из сп.), идентичный в-ву, полученному при расщеплении **I** с помощью $NaNH_2$ в толуоле (кипячение 12 час.). А. Ф.

54409. Синтез N,N′-диацетоацетилполиметилендиаминов и их химические свойства. Ивакура, Нагакуба, Мацуга, Лю Фэй-цзюнь (N,N′-ジアセトアセチルポリメチレンジアミンの合成およびその二,三の反應. 岩倉義男, 長久保國治, 松賀義明, 劉飛君). 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 1, 67—69 (япон.)

При действии димера кетена (**I**) на $NH_2(CH_2)_nNH_2$ (n = 2, 4, 6, 8) образуются $CH_3COCH_2CONH(CH_2)_n$ $NHCOCH_2COCH_3$ (**II**), где n = 2, 4, 6, 8 (даны выход в % и т. пл. в °С соответственно): 65,8 и 169—170; 68,0 и 149,5—150; 71,8 и 145,5—146; 53,2 и 148—148,5. К р-ру 3,9 *г* $NH_2CH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 50 *мл* ацетона добавляют (3 часа от —1 до 2,5°) р-р 8,4 *г* **I** в 50 *мл* ацетона, перемешивают 1 час и выделяю **II** (n = 2). Аналогично получены **II**, n = 4, 6, 8. При сочетании **II** (n =2, 4, 6, 8) с *n*-диазобензолсульфокислотой в щел. среде (3 часа) получена $[ArN{=}NCH(OCCH_3)CONH(CH_2)_m]_2$ **III**, где Ar = *n*-$NaO_3SC_6H_4$ (**IIIa**), m = 1, 2, 3, 4, выход в % соответственно 37,5, 59,8, 57,4 и 67,7. Из **II** (n = 2, 4, 6, 8) и $C_6H_5N_2Cl$ (щел. среда 3 часа) получены **III**, где R = C_6H_5 (**IIIб**), m = 1, 2, 3, 4, выход в % и т. пл. в °С соответственно: 22,9 и 215—216,5, 38,6 и 169—171,5, 52,7 и 173—175, 34,9 и 138—140. Из **II** (n = 2) и $C_6H_5N_2Cl$ образуется, кроме того, N,N′-(2-фенилазодиацетоацетил)-этилендиамин (**IV**), выход 54,2%, т. пл. 143,5—144,5°. Полученную смесь **IIIб** (m = 1) и **IV** разделяют на основании различной растворимости в спирте. **IIIa** и **IIIб** имеют желтый или оранжево-желтый цвета. По известному способу (Weissberger, Porter, J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1502) приведены качеств. опыты по окислению и сочетанию на фотопленке **II** (n = 2, 4, 6, 8) с N,N-диэтил-*n*-фенилендиамином. Все полученные на пленке красители имеют оранжево-желтый цвет; окраска не зависит от кол-ва CH_2-групп в исходном **II**. Р. С.

54410. Двукислотные основания. Часть II. Вещества курареподобного действия. Производные дифенилового эфира. Браун, Копп (Diacid bases. Part II. Curarising agents. Derivatives of diphenyl ether. Brown A. R., Copp F. C.), J. Chem. Soc., 1954, March, 873—880 (англ.)

С целью изыскания в-в, обладающих курареподобным действием, синтезированы двучетвертичные основания— производные дифенилового эфира (**I**) $(n\text{-}R'R''CHC_6H_4)_2^{+}$-O2X⁻ (**IIa—x**) (приведены R′, R″, X, т. пл. в °С (разл.), в скобках р-ритель): **а**, H, $N(CH_3)_3$, J, 241—242 (CH_3OH + ацетон); **б**, CH_3, $N(CH_3)_3$, J, 218—220 (водн. CH_3OH); **в**, CH_3, $N(CH_3)_2C_2H_5$, J, 171—172 (водн. ацетона), **г**, CH_3, 1-метилпиперидил-1 (МП), J, 170 (*изо*-C_3H_7OH); **д** CH_3, 1-метилморфолинил-1, J, 110—155; **е**, CH_3, $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$, Br, 50—51 (из воды); **ж**, C_2H_5, $N(CH_3)_3$, J, 238—240 (CH_3OH); **з**, C_3H_7, $N(CH_3)_3$, J, 241 (CH_3OH), **и**, C_4H_9, $N(CH_3)_3$, J 226 (сп.); **к**, *н*-C_5H_{11}, $N(CH_3)_3$, J; 229—230 и затем 248—250 (CH_3OH), **л**, *н*-C_5H_{11}, $N(CH_3)_3$, Br, 208—209 (сп.+ эф.); **м**, *н*-C_5H_{11}, МП, J, 133 (*изо*-C_3H_7OH); **н**, *н*-C_5H_{11}, МП, Br, 69—72 (*изо*-C_3H_7OH + эф.);

о, *н*-C_6H_{13}, $N(CH_3)_3$, J, 228—229 и затем 247—249; **п**, *н*-C_6H_{13}, $N(CH_3)_3$, Cl, 80—85; **р**, *н*-C_7H_{15}, $N(CH_3)_3$, J, 220—221 и затем 240—242 (сп.); **с**, *н*-C_7H_{15}, R = $N(CH_3)_3$, Br, 211 (сп.+ эф.); **т**, C_6H_5, $(CH_3)_3$, Cl, 166—167 (водн. ацетон); **у**, $C_6H_4CH_3$, $N(CH_3)_3$, Cl, 135—136 (из сп.+ эф.); **ф**, $C_6H_5CH_2$, $N(CH_3)_3$, J, 211—212, затем 266—267 (CH_3OH); **х**, $C_6H_5CH_2$, $N(CH_3)_3$, Br, 267—268 (водн. ацетон); диподметилат 4′,5-*бис*-(α-диметиламиноэтил-) — (**IIIа**), т. пл. 186—187° (из водн. ацетона) и дибромметилат 4′,5-*бис*-(α-диметиламинофенетил)-(**IIIб**), т. пл. 170°,-2-метоксидифениловых эфиров, а также и дииодметилаты 5,5′-*бис*-(α-диметиламиноэтил)-(**IVа**), т. пл. 172—173° (из водн. ацетона), и 5,5′-*бис*-(α-диметиламинофенетил)-(**IVб**), т. пл. 171—172°,-2,2′-диметоксидифениловых эфиров. Исходные эфиры $(RCOC_6H_4)_2O$ (**V**), **а**, R = C_2H_5, **б**, R = *н*-C_3H_7, **в**, R = *н*-C_4H_9, **г**, R = *н*-C_5H_{11}, **д**, R = *н*-C_6H_{13}, **е**, R = *н*-C_7H_{15}, **ж**, R = *п*-$C_6H_4CH_3$, **з**, R = $C_6H_5CH_2$, 4′,5-диацетил-(**VIа**) и 4′,5-ди-(фенилацетил)- (**VIб**)-2-метоксидифениловые эфиры и 5,5′-диацетил-(**VIIа**) и 5,5′-ди-(фенилацетил)-(**VIIб**)-2,2′-диметоксидифениловые эфиры превращены в диоксимы (**VIIIа-з, IXа, б и Xа, б** соответственно). **VIIIа—з** восстановлены над скелетным Ni (3 часа, 90°, 3,5 *ат* в спирте, насыщ. NH_3), в соответствующие диамины $(RCHNH_2C_6H_4)_2O$ (**XIа—з**) (указаны т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С соли, в скобках р-ритель): **а**, 176—178/0,07; дихлоргидрат (ДХГ), 263 сп + этилацетат); **б**, 173—178/0,05; **в**, 178—182/0,05; **г**, 198—200/0,05, ДХГ, 269 (CH_3OH + эф); **д**, 212—218/0,02; ДХГ, 264—266 (разб. HCl); **е**, 220—230/0,02; ДХГ, 261 (разб. HCl); **ж**, 230—240/0,07; **з**, 250—256/0,05; *бис*-этосульфат, 255 (CH_3OH + этилацетат). Аналогично получены (даны те же показатели) **XIи** (R = CH_3), 152—154/0,02, 39—41; ДХГ, т. пл. 266° (сп.-эф.); **XIк** (R = C_6H_5), 220—230/0,05, а из **IXа, б и Xа, б** — 4′,5-*бис*-(α-аминоэтил)-, 174/0,05, 33—35; ДХГ, 196 (C_3H_7OH-эф.); 4′,5-*бис*-(α-амино-β-фенетил, 275—280/10^{-5},-2-метоксидифениловые эфиры и 5,5′-*бис*-(α-аминоэтил)-, 190—194/0,05 и 5,5′-*бис*-(α-амино-β-фенетил)-, кислый диоксалат (КД), 165 (CH_3OH),-2,2′-диметоксидифениловые эфиры. Кроме того восстановлением по Меервейну—Пондорфу 4′,4′-диацетилдифенилового эфира получен 4,4′-*бис*-(α-оксиэтил)-дифениловый эфир, т. пл. 86—87° (из толуола+эф.), превращенный взаимодействием с HBr при —5° в дибромид, аминированный в **XIи** (R = CH_3), т. кип. 152—154°/0,02 *мм*, т. пл. 39—41°, ДХГ, т. пл. 266° (из сп.+ эф.), метилированием которого синтезирован 4,4′-*бис*-(α-диметиламиноэтил)-дифениловый эфир (**XII**), т. кип. 153—158°/0,01 *мм*; ДХГ, т. пл. 248° (из ацетона-сп.). Этим путем получены также следующие замещ. дифениловые эфиры; 4,4′-*бис*-(α-морфолиноэтил),- т. кип. 215—220°/0,01 *мм*, КД, т. пл. 138—139° (из CH_3OH), 4,4′-*бис*-(α-пиперидилэтил)-, т. кип. 211°/0,01 *мм*; КД, т. пл. 136—137° (из сп.), 4,4′-*бис*-(α-пиперидил)-, *н*-гексил)-, т. кип. 235—240°/0,05 *мм*, и 4,4′-*бис*-(α-диметиламино-*н*-гептил)-, т. кип. 214—216°/0,04 *мм*, ДХГ, т. пл. 272° (из сп). Восстановлением 11 *г* **Vз** над 3 *г* скелетного Ni при 80° и 90 *ат* в 200 *мл* *н*-C_4H_9OH, насыщ. CH_3NH_2, синтезирован 4,4′ди-(α-метиламинофенетил)-β-дифениловый эфир, выход 4,2 *г*, т. кип. 266—270°/0,01 *мм*. При получении **XII** метилированием **XIи** посредством HCOOH и CH_2O образуется основание, очищаемое только через дипикрат. **II, IIа, б и IV а, б** получены исчерпывающим метилированием соответствующих диаминов в CH_3OH в присутствии Na_2CO_3. **IIт, у и IIIб** получены из соответствующих неочищ. иодидов. 4,4′-*бис*-(*о*-метилбензоил)-дифениловый эфир не образует оксима и не восстанавливается в соответствующий диалкоголь. При восстановлении по Меервейну-Пондорфу **Vз** выделен продукт, из которого после бромирования и последующего аминирования спирт. р-ром $NH(CH_3)_2$ получены в-ва, для которых предложено строение 4-(α-оксиденетил), т. пл. 113—114° (из *изо*-C_3H_7OH), и 4-(α-диметиламинофенетил-,т. пл. 111—112 (из *изо*-C_3H_7OH); иодметилат, т. пл. 158° (из водн. сп.),-4′-стирилдифениловых эфиров и **Iф**. При аналогичной обработке **VIIб** получен, вероятно, 2-метокси-4′,5-дистирилдифениловый эфир, т. пл. 177° (из этилацетата). К охлаждаемой суспензии 108 *г* $AlCl_3$ в CS_2 добавляют 34 *г* **I**, затем 46 *г* CH_3CH_2COCl, охлаждают 1 час, кипятят 30 мин., выделяют **Vа**, выход 85%, т. кип. 180—190°/0,1 *мм*, т. пл. 96—97,5° (из CH_3OH); аналогично получают другие **V** (указаны выход в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель); **б**, 85, 102—103 (CH_3OH); **в**, 85, 98—99 (сп.); **г**, 71, 104—105,5 (сп.); **д**, 85, 102—103 (сп.), **е**, 63, 103 (C_3H_7OH);), **ж** 92, 201—202 (C_4H_9OH) и **з**, 51, 161—163 (CH_3COOH). Аналогично, но с меньшим кол-вом $AlCl_3$, получают **VIб**, выход 40%, т. кип. 280—300°/0 1 *мм*, т. пл. 134—137° (из C_3H_7OH). К р-ру 2,3 *г* 2,2′-диметоксидифенилового эфира и 3,5 *г* $C_6H_5CH_2COCl$ в 20 *мл* CS_2 постепенно добавляют при 0° 3,3 *г* $AlCl_3$, оставляют на 3 часа при 0°, затем на 12 час. при 20° и получают **VIIб**, выход 46%, т кип. 250—260°/10^{-5} *мм*, т. пл. 106—107,5° (из CH_3OH). **V** превращают в **VIII** (указаны т. пл. в °С и р-ритель): **а**, 155—156 (CH_3OH); **б**, 122—124 (эф.+ петр. эф.); **в**, 116—117 (эф.+ петр. эф.); **г**, 87—88 и 103—104,5 (эф.); **д**, 95—96 (эф. петр. эф.); **е**, 76 (эф.+ петр. эф.); **ж**, 167—169 (C_4H_9OH); **з**, 162 (сп.); аналогично **VIа, б** превращают в **IXа**, 166—167,5 (C_3H_7OH), **б**, 155—156 (CH_3OH), а **VIIа,б — в Xа**, 209—210 (C_3H_7OH), и **б**, 183—184 (CH_3OH-сп.). Часть I см. РЖХим. 1954, 49689. Д. В.

54411. Взрыв комплексного соединения хлористого фенилдиазония с хлористым цинком. М ь ю р (Explosion of zinc benzene-diazonium chloride. M u i r G. D.), Chemistry and Industry, 1956, № 2, 58—59 (англ.)

При высушивании комплексного соединения, полученного из р-ра 0,84 *кг* $ZnCl_2$ в 0,36 *л* разб. HCl и р-ра $C_6H_5N_2Cl$ (из 0,9 *кг* анилина), в вакууме над P_2O_5 при 20°, через 15 час. произошел взрыв. Д. В.

54412. Аддукт азобензола с кетеном. Ш е н к, Э н г е л ь х а р д (Azobenzol-Keten-Addukt. S c h e n c k G. O., E n g e l h a r d N.), Angew. Chemie, 1956, **68**, № 2, 71 (нем.)

При пропускании кетена в облученный р-р *цис*-азобензола в гексане или ацетоне гладко образуется аддукт 1 : 1 (**I**), т. пл. 115°, который при нагревании в ацетоне расщепляется на C_6H_5NCO и полимеризующийся $C_6H_5N = CH_2$. β-Лактамный характер **I** подтвержден ИК-спектром, образованием $C_6H_5NHCH_2CONHC_6H_5$ при гидрировании и азобензола при окислении. Аналогично из *м*, *м*′-азотолуола и кетена получен аддукт с т. пл. 90°. Я. К.

54413. Ароматические азосоединения. Часть VI. Действие света на азооксисоединения. Б а д ж е р, Б а т т е р и (Aromatic azo-compounds. Part VI. The action of light on azoxy-compounds. B a d g e r G. M., B u t t e r y R. G.), J. Chem. Soc., 1954, July, 2243—2245 (англ.)

Под действием света ароматич. азоксисоединения изомеризуются в соответствующие *о*-оксиазопроизводные. При этом кислород переходит к ядру, с которым связан другой атом N азогруппы. Так, из $C_6H_5N(O) = NC_{10}H_7$ образуется 1-окси-2-фенилазонафталин, $C_6H_5N = N(O)C_{10}H_7$ частично превращается в 2-*о*-оксифенилазонафталин, β-1-фенилазоксинафталин изомеризуется в 2 окси-1-фенилазонафталин, α-4-бромазоксибензол — в 4-бром-2-оксиазобензол, а β-изомер — в 4-бром-2-оксиазобензол. Выход зависит от времени экспозиции и составляет примерно 5—15% за 1 месяц облучения. В некоторых случаях скорость изомеризации сильно зависит от природы растворителя. Р-ция идет чрезвычайно медленно в легких фракциях нефти,

медленно в C_6H_6 и сравнительно быстро в C_2H_5OH. Часть V см. РЖХим, 1956, 54305. И. Ш.

54414. Синтезы макромолекул однородной величины. Сообщение II. Синтезы новых диол-олигоуретанов методом конденсации. Керн, Тома (Synthese von Makromolekeln einheitlicher Größe. II. Mitteilung. Sinthese neuer Diol-oligo-urethane nach dem Duplikationsverfahren. Kern W., Thoma W.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 2, 89—107 (нем.; рез. англ.)

Из ароматич. или алифатич. диизоцианатов и диолов синтезированы новые диолдиуретаны (I) и диолгексауретаны (Ia). Для характеристики **I** получены продукты их конденсации с бромзамещ. фенилизоцианатами. Приводятся типовые примеры синтезов. Для получения 2,2′-диметилбифенил-4,4′-диизоцианата (**II**) суспендируют 180 *г* дихлоргидрата *м*-толидина (**III**) в 1 *л* *о*-дихлорбензола (**IV**), пропускают $COCl_2$ до исчезновения **III** и пропускают N_2, получают **II** в виде желтого масла, выход 70%, т. кип. 170—175°/0,5—0,8 *мм*, n_D^{20} 1,6042, d^{20} 1,1756. В суспензию 91 *г* хлоргидрата 3,5-диброманилина в 1 *л* **IV** пропускают $COCl_2$ и далее аналогично выделяют 3,5-дибромфенилизоцианат (**V**), выход 50%, т. кип. 105—111°/0,05—0,1 *мм*, т. пл. 52°. 3,5-дибромфенилэтилуретан получен кипячением 1 *г* **V** с 10 *мл* абс. спирта 10 мин., т. пл. 111—115° (из петр. эф.). К р-ру 55 *г* диэтаноламина в 100 *мл* абс. спирта прибавляют 35 *г* безводн. K_2CO_3 и по каплям при перемешивании 55 *г* $ClCOOC_2H_5$, нагревают до кипения, выделяют $(HOCH_2CH_2)_2NCOOC_2H_5$ (**VI**), вязкое масло, выход 60%, т. кип. 170—175°/0,2—0,4 *мм*, n_D^{20} 1,4694, d^{20} 1,1829. Нагревают 1 час 2,3 *г* **VI** и 5,6 *г* 3,4-дихлорфенилизоцианата (**VII**) в 30 *мл* абс. диоксана, избыток **VII** связывают 10 *мл* спирта, получают $(3,4\text{-}Cl_2C_6H_3NH\text{-}COOCH_2CH_2)_2NCOOC_2H_5$, выход 70%, т. пл. 175—176° (из гликольмонометилацетата (**VIII**)). К р-ру 18 *г* бутандиола-1,4 (**IX**) в 40 *мл* абс. диоксана добавляют при кипении по каплям (45 мин.) р-р 3,2 *г* *о*-дифенетидин-4,4′-диизоцианата (**X**) (т. пл. 133—133,5°) в 20 *мл* абс. диоксана; после отгонки р-рителя в вакууме выделяют *о*-дифенетидин-N,N′-ди-(δ-оксибутилуретан), выход 75—80%, т. пл. 115—116° (из водн. сп., 1 : 2). Р-р 10,6 *г* дигликоля в 30 *мл* абс. диоксана смешивают с р-ром 2,6 *г* *о*-толидин-4,4′-диизоцианата (**XI**) (т. кип. 170—175°/ /0,5—0,8 *мм*) в 15 *мл* диоксана, через 30 мин. отгоняют диоксан, выделяют диуретантолидин-N,N′-ди (β-оксидиэтиловый эфир), выход 90%, т. пл. 92—93° (из водн. CH_3OH и **VIII**-петр. эф., 1 : 1). К 106 *г* дигликоля при 150° добавляют при перемешивании по каплям 8,4 *г* 1,6-гексаметилендиизоцианата (**XII**) в 10 *мл* абс. диоксана, отгоняют избыток дигликоля и р-ритель в вакууме, получен $(CH_2)_6[NHCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH]_2$, выход 80%, т. пл. 100—101° (из **VIII**-петр. эф., 1 : 1). 122 *г* тиодигликоля (**XIII**) нагревают до 150°, добавляют постепенно при перемешивании 15 *г* **XII**, отгоняют избыток **XIII** при 118—124°/0,1—0,2 *мм*, получен $(CH_2)_6\text{-}(NHCOOCH_2CH_2SCH_2CH_2OH)_2$, выход 80%, т. пл. 100—101° (из **VIII**-CH_3OH). К 40 *г* N-(*н*-бутил)-диэтаноламина (**XIV**) при 100—150° прибавляют по каплям 5,25 *г* 1,5-нафтилендиизоцианата в 50 *мл* абс. диоксана, получен 1,5-нафтилен-N,N′-ди-[β-оксидиэтил-(N-*н*-бутиламин)]-уретан, выход 70%, т. пл. 131,5—132° (из водн. CH_3OH). Аналогично из (**XV**) и *п*-бромфенилизоцианата (**XVI**) получен (**XVII**), т. пл. 180,5—181° (из диоксана). **XV** $(HR)_2(CH_2)_6$, **XVII** $(R^2NHCOR)_2(CH_2)_6$, **XVIII** $[HR(CH_2)_6\text{-}NHCOOR']_2$, **XIX** $[R^2NHCO\,R\,(CH_2)_6\,NHCORR']_2$, **XX** $[HR\,(CH_2)_6\,RNHCORR^3]_2$, **XXI** $[HR\,(CH_2)_6RCONH(CH_2)_3]_2$, **XXII** $[R\,NHCOR(CH_2)_6NHCOR(CH_2)_3]_2$; R-O $(CH_2)_4OCONH$; R^1=*о*-$CH_3C_6H_3$-1,4; R^2=*п*-BrC_6H_4; R^3=*о*-$C_2H_5OC_6H_3$-1,4; R^4=2,6-$Br_2C_6H_2$-1,4. К расплаву 1,02 *кг* **XV** добавляют 66 *г* **XI** в 150 *мл* абс. диоксана, нагревают (15 мин. 140°), измельченную застывшую массу обрабатывают 16 *л* CH_3OH, получен (**XVIII**), выход 70%, т. пл. 163,5—165° (из диоксана-$HCON(CH_3)_2$ и **VIII**). 0,75 *г* **XVIII** и 0,5 *г* **XVI** в 15 *мл* абс. диоксана кипятят 2 часа, добавляют 10 *мл* абс. спирта, получен (**XIX**), т. пл. 186—188° (из **VIII** и диоксана). К расплаву 116 *г* **XV** добавляют по каплям 9,6 *г* **X** в 75 *мл* абс. **VIII**, затвердевшую массу экстрагируют 2 *л* CH_3OH, получен (**XX**), выход 60%, т. пл. 104—106° (из **VIII**, очищен растворением в 100 *мл* диоксана и прибавлением 300 *мл* эф.). 2 *г* (**XXI**) и 2,5 *г* **V** в 30 *мл* абс. диоксана кипятят 1 час, прибавляют 10 *мл* абс. спирта, кипятят еще 10 мин., выделен (**XXII**), т. пл. 139—141° (из диоксана). Р-цией **X**, **XI** и 3,3′-диметил-5,5′-дибромдифенилдиизоцианата-4,4° (**XXIII**), т. пл. 180—181°, со спиртами или ароматич. аминами получены соответствующие диуретаны или димочевинопроизводные (перечисляются исходные продукты и т. пл. в °С): **X** и C_2H_5OH, 154—155; **X** и $C_6H_5NH_2$, 246—248; **X** и 3,4-$Cl_2C_6H_3NH_2$, 254—255; **X** и 2,4-$Cl_2C_6H_3NH_2$, 320—325 (разл.); **XI** и C_2H_5OH, 197—198; **XI** и $C_6H_5NH_2$, 276—277; **XI** и 3,4-$Cl_2C_6H_3NH_2$, 252 (разл.); **XXIII** и C_2H_5OH, 234; **XXIII** и $C_6H_5NH_2$, 340 (разл.). Из **IX** и ароматич. диизоцианатов получены **I** ф-лы $R\,[NHCOO(CH_2)_4OH]_2$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): 1-метил-2,6-фенилен, 70, 157—159; 3,3′-диметоксидифенил-4,4′, 35—40, 137,5; 2,2′-диметилдифенил-4,4′, —, — (масло). Получены **I**, содержащие в цепи гетероатомы, общей ф-лы $[HO\,(CH_2)_2\,R\,(CH_2)_2\,OCONH]_2R'$; (перечисляются R, R^1, выход в %, т. пл. в °С): O, 3,3′-диэтоксидифенил-4,4′, 75—80, 97—99; S, 1,5-нафтилен, 70, 163—165; C_4H_9N <, 3,3′-диметилдифенил-4,4′, —, — (масло); $(CH_3)_2CHN$<, 1,5-нафтилен, 95, — (масло); CH_3N<, 1,5-нафтилен, 50, 164—165; C_2H_5OCON<, 1,5-нафтилен, 50, 98—100. Исходя из **XII** получены **I**, содержащие в цепи гетероатомы, общей ф-лы $[HO\,(CH_2)_2R\,(CH_2)_2OCONH]_2\text{-}(CH_2)_6$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): O, 80, 62—64; C_4H_9N <, —, — (масло); C_2H_5OCON <, —, — (масло); *п*-OC_6H_4O, 40, 155—156. Исходя из **I** и галоидозамещ. фенилизоцианата в диоксане получены в-ва общей ф-лы $(R^2NHCOOR'OCONH)_2R$ (перечисляются R, R^1, R^2, т. пл. в °С): 3,3′-диметилдифенил-4,4′, $(CH_2)_4$, 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 215,5—216,5; 3,3′-диметоксидифенил-4,4′, $(CH_2)_4$, 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 207,5—208,5; $(CH_2)_6$, $(CH_2)_4$, 3,5-$Br_2C_6H_3$, 145—147; $(CH_2)_6$, CH_2OCH_2, 4-BrC_6H_4, 123—124. Исходя из **XV** и диизоцианатов получены смешанные **Ia** общей ф-лы $[HO\,(CH_2)_4\,OCONH\,(CH_2)_6\,NHCOO\,(CH_2)_4\text{-}OCONH]_2\,R$ (**XXIV**) (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): 2,2′-диметилдифенил, 60, 147—150; 3,3′-диметоксидифенилен-4,4′, 60, 127—129. Из **XXIV** и бромарилизоцианатов синтезированы в-ва ф-лы $[R^1NHCOO\,(CH_2)_4\text{-}OCONH\,(CH_2)_6NHCOO\,(CH_2)_4\,OCONHR]_2$ (перечисляются R, R^1, т. пл. в °С): 2-$CH_3C_6H_3$-1,4, 4-BrC_6H_4, 186—188; 2-$CH_3C_6H_3$-1,4, 3,5-$Br_2C_6H_3$, 138—140; $(CH_2)_6$, 4-BrC_6H_4, 166—167. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 51014. Е. Р.

54415. Синтезы макромолекул однородной величины. Сообщение III. Синтез диололигоамидоуретанов методом конденсации. Керн, Тома (Synthese von Makromolekeln einheitlicher Gröse. III. Mitteilung. Synthese von Diol-oligo-amid-urethanen nach dem Duplikationsverfahren. Kern W., Thoma W.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 2, 108—114 (нем.; рез. англ.)

Из эфиров дикарбоновых к-т и аминоспиртов или из диаминов и эфиров оксикарбоновых к-т синтезированы диолдиамиды (I), из которых взаимодействием с алифатич. или ароматич. диизоцианатами получены диолтетраамидодиуретаны (II). Приведены типовые примеры синтеза **I** и **II**. N, N-*бис*-(β-оксиэтил)-изопропилмалонамид (**III**) получен из 95 *г* $(CH_3)_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ и 65 *г* этаноламина (**IV**) (нагревание 2 часа при 125—136°); образовавшийся спирт отогнан в вакууме, из остатка выделен **III**, выход 35%, т. пл. 170—171° (из

ацетона-диоксана). 1,4-C_6H_4 $(CONHCH_2CH_2OH)_2$ получен из 38 *г* 1,4-$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$, 30 *г* **IV** (135°, 30 мин.), выход 90%, т. пл. 229—231° (из $HCON(CH_3)_2$ (**V**)). $(CH_2)_4[CON(CH_3)CH_2CH_2OH]_2$ (**VI**) получен из 50 *г* N-метилэтаноламина и 58 *г* $(CH_2CH_2COOCH_3)_2$ при 150°, после начала р-ции нагревают 2 часа при 110°, отгоняют CH_3OH в вакууме, выделяют **VI** прибавлением эфира к р-ру в ацетоне, выход 75%, т. пл. 85—86°. 1,6-гексаметилен-N,N'-*бис*-лактамид получен нагреванием 3 часа 257 *г* $CH_3CH(OH)COOC_2H_5$ и 116 *г* 1,6-гексаметилендиамина в 300 *мл* абс. диоксана, выход 50%, т. пл. 124,5° (из $CH_3COOCH_2CH_2OCH_3$) (**VIa**). К 31 *г* N, N-*бис*-β-оксиэтилмалонамида прибавляют при 150° р-р 2,5 *г* 1,6-гексаметилендиизоцианата в 5 *мл* абс. **VIa**, нагревают еще 10 мин. при 150°. Выход $(CH_2)_6$-$[NHCOO(CH_2)_2NHCOCH_2CONH(CH_2)_2OH]_2$ 65%, т. пл. 179—181° (из 100 *мл* **VIa** и 40 *мл* **V**). К р-ру 24 *г* **III** в 200 *мл* абс. диоксана добавляют при кипении р-р 2 *г* 1,5-нафтилендиизоцианата в 100 *мл* абс. диоксана, кипятят еще 10 мин., экстрагируют CH_3OH (2 × 250 *мл*) и получают $R[NHCOO(CH_2)_2NHCOCH(CONHCH_2$-$CH_2OH)CH(CH_3)_2]_2$, где R = 1,5-нафтилен, выход 50%, т. пл. 220—222° (из 100 *мл* **VIa** и 40 *мл* **V**). Аналогично синтезированы следующие **I** и **II** (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C): $CH_3CH_2CH(CONHCH_2CH_2OH)_2$, 95 (неочищ.), 80; $(CH_3)_2CHCH_2CH(CONHCH_2CH_2OH)_2$, 70, 118; $[CON(CH_3)CH_2CH_2OH]_2$, —, масло; $CH_2[CON$-$(CH_3)CH_2CH_2OH]_2$, —, масло; $(CH_2)_6[NHCOO(CH_2)_2$-$NHCO(CH_2)_4CONH(CH_2)_2OH]_2$, 60, 187—189; *n*-3,3'-$CH_3C_6H_3C_6H_3(CH_3)[NHCOO(CH_2)_2$ $NHCO(CH_2)_4$ - $CONH$ $(CH_2)_2OH]_2$, 40, 190—191,5. Все **II** мало растворимы и могут быть использованы в качестве компонентов для получения смешанных, мозаичнопостроенных полиамидоуретанов. Е. Р.

54416. Получение и окисление некоторых арилбензгидрилсульфидов. Грегг, Вартули, Уиснер (Preparation and oxidation of certain aryl benzhydryl sulfides. Gregg D. C., Vartuli F., Wisner J. W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6660—6662 (англ.)

Изучены продукты окисления (ОК) $(C_6H_5)_2CHSC_6H_5$ (**I**) *о*-, *м*- и *n*-$CH_3C_6H_4SCH(C_6H_5)_2$ (**II**). При ОК **II** (70°, 15 мин.) CrO_3 в водн. CH_3COOH (р-ритель А) образуются $CH_3C_6H_4SOCH(C_6H_5)_2$ (**III**) с выходом ~85%. ОК *n*- и *м*-**II** при помощи H_2O_2 в А (60 мин., 80—100°) и *о*-**II** (24 часа, 35—40°) ведет к соответствующим $CH_3C_6H_4$-$SO_2CH(C_6H\ )_2$ (**IV**) с выходом ~80%; при ОК *о*-**II** (60 мин.; 80—100°) образуется немного **IV**, а также C_6H_5OH и C_6H_5CHO. При быстром титровании **I**—**II** Br_2 (KBr-$KBrO_3$) при 60—70° расходуется 3 моля Br_2 на 1 моль **I**—**II** и образуется $(C_6H_5)_2CHOH$ и соответствующий $ArSO_2Br$, выделенные в виде $ArSO_2NH_2$. Прибавление 0,5 моля Br_2 в лед. CH_3COOH (р-ритель Б) к 1 молю **I** в Б (2 мин., 60°) ведет к $(C_6H_5S)_2$ (**V**), выход 75%; действие 1 моля Br_2 в тех же условиях снижает выход **V** до 55%. ОК **I** и *n*-**II** при помощи $KMnO_4$ в Б (60 мин., 80°) приводит к соответствующим сульфонам с выходом ~65%. При нагревании *n*-**II** 4 часа с 4 н. HNO_3 образуется главным образом $C_6H_5COC_6H_5$ (**VI**) и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. Из продуктов ОК **I** при помощи $FeCl_3$ в Б (20 мин., 80°) выделены **VI** и **V**. При нагревании **I**, *о*- и *n*-**II** с р-ром $HgCl_2$ в спирте образуется соответствующие ArSHgCl. Приведена т. пл. в °C следующих в-в: *о*-**II**, 44—5—45,5; *м*-**II**, 60—61; *n*-**II**, 66—67; $(C_6H_5)_2CHSOC_6H_5$, 134—136; *о*-**III**, 134—136; *м*-**III**, 112—113; *n*-**III**, 143—144; *о*-**IV**, 172—173; *м*-**IV**, 162—163. Я. К.

54417. N, N'-*бис*-(2,4-динитрофенил)-мезолантионин. Цан, Пфанмюллер (N,N'-*Bis* [2,4-dinitrophenyl]-meso-lanthionin. Zahn H., Pfannmüller H.) Angew. Chem., 1956, **68**, № 1, 41 (нем.)

К 5 ммолям мезолантионина прибавляют 10 ммолей соды в 150 *мл* воды и при 40° и перемешивании 10 ммолей 1-фтор-2,4-динитробензола, через 4 часа подкисляют HCl до pH 3, масло экстрагируют лед. CH_3COOH; при упаривании в вакуум-эксикаторе над щелочью и H_2SO_4 выделяется N,N'-*бис*-(2,4-динитрофенил)-мезолантионин (**I**), выход 42,6%, т. пл. 214,5°. Приведена рентгенограмма **I**. Я. К.

54418. Исследование в области химиотерапевтических средств против кислотоустойчивых бацилл. XIII. О некоторых соединениях, близких к винилсульфонам, и их бактериостатической и химической активности. (2). Намбара (抗酸性菌に對する化學療法劑の研究.第 13 報.Vinyl Sulfone 關連化合物. その抗菌性と反應性に就いて. 2. 南原利夫), 藥學雜誌,Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 12, 1560—1564 (япон.; рез. англ.)

Для сопоставления с моно-β-хлорэтилсульфонильными соединениями, напр., с $C_6H_5SO_2CH_2CH_2Cl$ (**I**) синтезированы $ClCH_2CH_2SO_2RSO_2CH_2CH_2Cl$ (**II**) (здесь и далее **а** R = CH_2CH_2; **б** R = 3,4-$CH_3C_6H_3$; **в** R = *м*-C_6H_4; **г** R = *n*-C_6H_4; **д** R = 1,5-$C_{10}H_6$) по схеме: $R(SH)_2 \rightarrow R(SCH_2CH_2OH)_2$ (**III**) $\rightarrow R(SCH_2—CH_2Cl)$ (**IV**) → **II**. Кроме того, получены в-ва *n*-$CH_3CONHC_6H_4$-$SO_2CR' = CHC_6H_5$ (**V**) (здесь и далее **е** R' = $COOC_2H_5$; **ж** R' = $CONH_2$; **и** R' = $COCH_3$) по схеме; *n*-CH_3CONHC_6-H_4SO_2H + $R'CH_2Cl$ → *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2CH_2R'$ (**VI**) $\xrightarrow{C_6H_5CHO}$ **V**. На примере **IIв** установлено, что **II** в р-ре $NaHCO_3$ отщепляют HCl и превращаются в $(CH_2{=}CHSO_2)_2R$ (**VII**), легко присоединяющие нуклеофильные реагенты. Так, из **VIIв** и $C_6H_5NH_2$ получен $(C_6H_5NHCH_2CH_2SO_2)_2C_6H_4$-*м* (**VIII**), из **VIIв** и соответственно C_6H_5SH, C_4H_9SH, $HSCH_2COOH$ синтезированы *м*-C_6H_4 $(SO_2CH_2 — CH_2SR'')_2$ (**IX**) (**к** R'' = C_6H_5; **л** R'' = C_4H_9; **м** R'' = CH_2COOH). **IX** получены также из **IIв** и соответствующих меркаптидов. Описано получение β-хлорэтил-2,4-динитрофенилсульфона (**X**) окислением сульфида. Из **II** получены R $(R'''OCH_2CH_2SO_2)_2$ (**XI**). Приведена активность in vitro **I**, **IIа-д**, **IVв-г**, **V е, ж, и**, **VIIв** и **X** против *Mycobact. tuberc.*, *Staph. aureus* и *E. coli.*; **II** не отличаются заметным образом от **I**. Описаны следующие в-ва (указана т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*): $(CH_2SCH_2CH_2OCOC_6H_5)_2$, 92—93; $(CH_2$-$SO_2CH_2CH_2OH)_2$, 115—117,5; $(CH_2SO_2CH_2CH_2$-$OCOC_6H_5)_2$, 167; **IIа**, 211,5—212; **IIIб**, 188—190/0,3; **IIIв**, 218—220/0,2; **IIIг**, 93:, **IIIд**, 87; **IVб**, 52—53; **IVг**, 81—82; **IVв**, 53—54; **IVд**, 102—103; **IIб**, 125—126,5; **IIв**, 118—119; **IIг**, 220—221; **IIд**, 250—251 (разл.); **XIв** (R''' = CH_3), 118—119,5; **XIв** (R''' = C_2H_5), 103—104; **XIг** (R''' = CH_3), 106,5—108; **XIг** (R''' = C_2H_5), 146—147; **XIд** (R''' = CH_3), 161; **XIд** (R''' = C_2H_5), 133—134; **VIIв**, 69—71; **VIII**, 164—165, соль с H_2SO_4, т. пл. 185° (с разл.); **IXк**, 123—123,5; **IXл**, 84—85; **IXм**, 164—165; **VIе**, 124—125,5; **VIж**, 194,5; **VIи**, 99,5—101; **Vе**, 153,5—154.5; **Vж**, 240—241,5 (разл.); **Vи**, 161,5—162,5; **X** 113—114. Часть XII, РЖХим, 1955, 55048. Я. К.

54419. Новые соли *n*-ксилолсульфокислоты. Мангольд, Уибер, Вильямс (New salts of paraxylene sulfonic acid. Mangold M. Clarita Sister, Weber Rosemary, Williams Constance), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 12, 644—645 (англ.)

n-Ксилолсульфокислота (**I**) получена нагреванием и перемешиванием 10—15 мин. *n*-ксилола с несколько более чем двойным кол-вом конц. H_2SO_4, добавляют воду в несколько меньшем кол-ве чем взятый ксилол; отделяют **I** и перекристаллизовывают из миним. кол-ва воды. Для получения Cd-, Co-, Al-, Mg-, Mn-, Ni-, Zn-, Cu-, Sb-, Fe^{-3}, Pb-, Sr-, Zr-, Bi-, Sn- и NH_4- солей **I** прозрачный р-р ее в миним. кол-ве воды смешивают с конц. р-ром хлорида, нитрата или сульфата в таком

же объеме воды. Приведены данные о растворимости, окраске и форме кристаллов солей I. Я. К.

54420. Новые синтезы сульгина. **Григоровский А. М., Акифьева Т. Н.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 1, 154—157

Получен *n*-хлорбензолсульфонилгуанидин (I) по методу Григоровского и др. (см. РЖХим, 1955, 55067) из *n*-$ClC_6H_4SO_2Cl$ и углекислого гуанидина (II) с выходом 66,7%. Описан синтез I по р-ции переамидирования. Нагревают 19,5 *г* *n*-хлорбензолсульфамида и 13,2 *г* II 2 часа при 200—210°, плав растворяют в 3,5 *л* воды и отфильтровывают I, выход 61%. Смесь 60 *г* I, 100 *мл* 29%-ного NH_4OH, 14,9 *г* медного купороса и 7,6 *г* 50%-ной пасты медного порошка нагревают в автоклаве 4 часа при 138—141°, осадок отфильтровывают, обрабатывают 30 *мл* 10%-ного NaOH, растворяют в 75 *мл* 10%-ной HCl, добавляют р-р Na_2S, сульфид меди отделяют, р-р нейтрализуют 10%-ным NaOH, сульгин (III) отфильтровывают, выход 31%, т. пл. 187,5—189,5° (из воды). Нагревают 47,6 *г* сульфаниламида и 26,52 *г* II (3 часа, 160—165°), растворяют в 600 *мл* кипящей воды, выход III 68,8%. С. И.

54421. Синтез *n*-диалкилсульфамилбензойных кислот. **Сиран, Ода** (*p*-Dialkylsulfamylbenzoic Acid の合成· 白井秀明, 織田範一), 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1954, № 2, 42—44 (япон.)

С целью испытания противотуберкулезной активности получены *n*-$HOOCC_6H_4SO_2NR_2$ (I) (**а** $R=CH_3$; **б** $R = C_2H_5$; **в** $R=C_6H_5CH_2$), *n*-метил-(II) и *n*-фенилсульфамидобензойная к-та (III). 0,1 моля *n*-толуолсульфамида нагревают (100°, 5 час.) с 10 *г* 40%-ного NaOH, 0,2 моля алкилбромида и 80 *мл* спирта, добавляют еще 5 *г* 10%-ного NaOH, нагревают 1 час, отгоняют спирт, добавляют воду, извлекают эфиром, получают с выходом 72—80% диметиламид (IV), т. пл. 86°; диэтиламид, т. пл. 60°, и дипропиламид *n*-толуолсульфоновой к-ты, т. пл. 60°. 36 *г* пропилбромида в 100 *мл* спирта кипятят 3 часа с цианамидом Na, отгоняют спирт, извлекают C_6H_6 5,5 *г* дипропилцианамида, т. кип. 110°/25 *мм*; смесь 4,9 *г* последнего нагревают 90 мин. с 20 *мл* воды и 6 *г* конц. H_2SO_4, подщелачивают 50%-ным NaOH, получают с выходом 89% дипропиламин. IV окисляют посредством $KMnO_4$ (лед. CH_3COOH, 60°, 8 час.), получают **Iа** с выходом 29%. К 0,012 моля диалкиламина в 40 *мл* воды медленно прибавляют 0,01 моля *n*-хлорсульфонилбензойной к-ты и затем 10%-ный NaOH, получают (указано в-во, выход в %, т. пл. в °C из воды): **Iа**, 91, 249—250; **Iб**, 93, 193—194; **Iв**, 88, 197. Аналогично при использовании моноалкиламина получены (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C). **II**, 70, 186—187; **III**, 83, 257. Л. Я.

54422. Изучение производных гидразидов, содержащих сульфонильную группу. **Сиран, Ёнэда, Ода** (スルホン基を有するヒドラジド誘導體の研究· 白井秀明, 米田正彦, 織田範一), 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. school., 1954, № 2, 45—48 (япон.)

С целью изыскания новых противотуберкулезных средств получены гидразиды *n*-метил-(I), *n*-этил-(II) и *n*-пропилсульфонилбензойной к-ты (III), *n*-$NH_2NHOCC_6H_4SO_2NR_2$ (IV—VII) (IV R=H; V $R=CH_3$; VI $R=C_2H_5$; VII $R=C_3H_7$), α-изоникотинил-β-*n*-этилсульфонилбензальгидразин (VIII). Наибольшая активность in vitro, примерно равная таковой гидразида изоникотиновой к-ты (IX), обнаружена у VIII. IV и V мало или вовсе не активны. 0,03 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Na$ нагревают с 0,04 моля алкилбромида в 20 *мл* спирта (100°, 3 часа), получают *n*-толилалкилсульфоны (указан алкил, выход в %, т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*): CH_3 (X), 77,84; C_2H_5, (XI), 70, 55; *н*-C_3H_7 (XII), 64, 50; *н*-C_4H_9, 52, 200—204/27; *изо*-C_5H_{11}, 37, 210—212/17; $C_6H_5CH_2$, 80, 143. Окислением 5 *г* X 9 *г* $KMnO_4$ в 250 *мл* воды (кипячение 1 час) получена *n*-метилсульфонилбензойная к-та, выход 85%, т. пл. 263°. Аналогично получены из XI (кипячение 2 часа) *n*-этилсульфонилбензойная к-та, выход 88%, т. пл. 212°, а из XII (кипячение 3 часа) *n*-пропилсульфонилбензойная к-та, выход 83%, т. пл. 192°. 0,01 моля *n*-алкилсульфонилбензойной к-ты нагревают 1 час с 0,012 моля 60%-ного гидразингидрата в 20 *мл* спирта и получают (указано в-во, т. пл. в °C): I, 182—184; II, 158—160; III, 140—143. Аналогично из *n*-диалкилсульфамилбензойных к-т получены (указано в-во, т. пл. в °C): IV, 226; V, 190—192; VI, 159—160; VII, 103—105. 4 *г* IX, 5,9 *г* *n*-этилсульфонилбензальдегида в 10 *мл* спирта кипятят 10 мин., получают VIII, выход 90%, т. пл. 179—180° (из этилацетата). Л. Я.

54423. Восстановление в жидком аммиаке. VI. Флуорен. **Хюккель, Швен** (Reduktionen in flüssigem Ammoniak, VI: Fluoren. Hückel Walter, Schwen Roland), (Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 481—488) (нем.)

Флуорен (I) в жидком NH_3 в атмосфере N_2, подобно дифенилу, присоединяет 2 атома Na. Динатриевое производное I (Iа) при р-ции с NH_4Cl или спиртом превращается в очень нестойкий 3,10-дигидро-I (II), из которого в результате диспропорционирования образуется I и 1,4,10,11-тетрагидро-I (III). При действии Na в NH_3 на II образуется (после р-ции с NH_4Cl) 3,4,10,11-тетрагидро-I (IV). Каталитич. гидрирование II или III приводит к гексагидро-I (V) с *цис*-положением гидрированного 6-членного ядра к 5-членному, что установлено на основании образования *цис*-гексагидрофталевой к-ты при озонолизе V. Строение II подтверждено неспособностью участвовать в диеновом синтезе. Приводятся соображения о таутомерном строении Iа. К р-ру 4,6 *г* Na в 500 *мл* NH_3 прибавляют при —70° р-р 16,6 *г* в 180 *г* эфира, через 15 мин. добавляют 11 *г* NH_4Cl, после обычной обработки выделена II, выход 98%, т. пл. 75—87°. Медленной перегонкой II в высоком вакууме и отделением I вымораживанием выделен III, $n^{20}D$ 1,5874, d_4^{20} 1,0441, окисляется надбензойной к-той в $CHCl_3$ в циклич. окись, т. пл. 100—101°, при действии HCl (газа) на эфир. р-р окиси образуется хлоргидрин III, т. пл. 133—134°, который получен также из аддукта индена и бутадиена (диеновый синтез). Аналогично синтезу II из I получен IV из II, n_D^{20} 1,5742, d_4^{20} 1,0402, хлоргидрин IV, т. пл. 146—146,5° (из сп.). Гидрируют 18 *г* неочищ. II в 100 *мл* спирта со скелетным Ni, после поглощения 3 *л* H_2, отделения Ni и отгонки спирта в вакууме отфильтровывают 2,4 *г* I и отгоняют V, выход 6,3 *г*, т. кип. 118—122°/11 *мм*, т. пл. 6—7°; аналогично из 10 *г* III получено 7 *г* V. К Iа (из 16,6 *г* I) в NH_3 прибавляют 35 *г* CH_3Br, получено 16 *г* 9,9-диметилдигидро-I, т. кип. 140—148°/16 *мм*, при гидрировании с Ni превращается в 9,9-диметил-1,2,3,4,10,11-гексагидро-I, т. кип. 133—134°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5450, d_4^{22} 0,9941. Часть V, см. РЖХим, 1956, 54327. Я. К.

54424. О веществах с мускусным запахом, являющихся производными замещенных инданов. **Грамполов** (Sur des substanes á odeur musquée dérivant d'indanes substitutés. Grampoloff A. V.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 5, 1263—1268 (франц.)

При конденсации *n*-цимола (I) с *трет*-$C_5H_{11}OH$ (II) в присутствии конц. H_2SO_4 образуется не *трет*-амил-*n*-цимол $C_{15}H_{24}$ (Carpenter, Easter, J. Organ. Chem., 1951, 16, 618; Jpatieff и др. J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2123), а углеводород $C_{15}H_{22}$ — 1, 1, 2, 3, 3, 6-гексаметилиндан (III) (возможно в смеси с другими изомерами) и 1, 3, 3, 6-тетраметил-1-*n*-толилиндан (IV), выделенный

Ипатьевым и др. (см. ссылку выше). Механизм р-ции заключается в дегидратации **II** в амилен (**V**), служащий акцептором H_2 при конденсации 2 молей **I**, в **IV** или **I** и **V** в **III**. Нитрование **III** ведет к обладающему мускусным запахом динитропроизводному (**VI**). Строение **III** подтверждено встречным синтезом. Из **I**, *трет*-C_4H_9OH и H_2SO_4 в условиях, указанных Barbier (Helv. chim. acta, 1932, 15, 592), выделены 1,1,3,3,6-пентаметилиндан (**VII**), а не *трет*-бурил-*n*-цимол, и **IV**. Нитрованием **VII** получено 5,7-динитропроизводное **VIII** (**IX**), которому ранее приписывалось строение 2,6-динитро-3-*трет*-бутил-*n*-цимола. При ацетилировании **III** выделен гексаметилацетилиндан (**X**) с мускусным запахом. Таким образом, в работе на примерах **VI**, **VIII** и **X** найдены синтетич. душистые в-ва в новом классе производных индана. Разгонкой продуктов р-ции из 500 *г* **I** и 120 *г* **II** получено 363 *г* исходного **I**, 87 *г* **III**, т. кип. 79—98°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5075—1,5098, d_4^{20} 0,9046—0,9084, и немного **IV**, т. кип. 147°/2 *мм*, т. пл. 39,5° (из сп.), $n^{20}D$ 1,5580, d_4^{20} 0,9820. К 5 *г* **IV** в 20 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют при т-ре не $>5°$ 20 *мл* конц. HNO_3, после обычной обработки получен 1,3,3,6-тетраметил-5,7-динитро-1-(4-метил-3,5-динитрофенил)-индан т. пл 249° (из бзл.). **VI** получен по способу Carpenter и др. (см. ссылку выше), т. пл. 116°. К р-ру 84 *г* $AlCl_3$ в 240 *г* $C_6H_5NO_2$ прибавлена смесь 120 *г* **III** и постепенно 51 *г* CH_3COCl (10—15°), после обычной обработки из дистиллата (135 *г*, т. кип. 102—113°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5298—1,5327) выделяется **X**, т. пл. 66,5° (из сп.); фенил-4-семикарбазон, т. пл. 193,5° (из сп.). При конденсации 800 *г* **I** с 160 *г* *трет*-C_4H_9OH по Barbier (см. ссылку выше) при разгонке продуктов р-ции выделен **VII**, т. кип. 78°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5032, d_4^{20} 0,8953, и 46 *г* **IV**. Из **VII** получен **IX**, т. пл. 133°, и 5-ацетильное производное, т. кип. 120°/2 *мм*, т. пл. 63,5° (из сп.).

Я. К.

54425. Исследование составных частей коры японской крушины. Часть 13. Синтез 5,7-диметокси-4-кето-1,2,3,4-тотрагидронафтсйной-2 кислоты. Я г и (クシウメモドキ樹皮成分の研究 第報5,7-Dimethoxy-4-keto-1,2,3,4- tetrahydro-2-naphthoic Acid の合成. 八木一文), 日本農藝化學會誌. Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 3, 198—201 (япон.; рез. англ.)

Проведена неудавшаяся попытка синтеза α-соригенина. Из 3,5-диметоксибензальдегида и малонового эфира получен 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CH=C(COOC_2H_5)_2$ (выход 70%, т. кип. 185—186°/2 *мм*, т. пл. 45—49°), восстановленный в 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (**I**), т. пл. 159—160°. **I** превращен в 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2C(CH_2COOC_2H_5)(COOC_2H_5)_2$, омыленный в свободную трикарбоновую к-ту (выход 14,1 *г* из 29 *г* **I**, т. пл. 173°), которая при нагревании (175—180°) декарбоксилируется в 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH(COOH)CH_2COOH$ (выход 93%, т. пл. 128°), ангидрид которой превращен в 5,7-диметокси-4-кето-1,2,3,4-тетрагидронафтойную-2 к-ту, т. пл. 196—198°. Исходя из 4,6-диметокси-2-метилацетофенона получен 4,6-$(CH_3O)_2$—2—CH_3—C_6H_2=$COCH_2COCOOC_2H_5$ и из него α-кето β-(4,6-диметокси-2-метилбензоил)-бутиролактон, от которого не удалось перейти к монометил-α-соригенину.

Я. К.

54426. Производные аг-тетралола-2. Х а л л (ar-2-tetralol derivatives. H u l l R o b e r t L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6376—6379 (англ.)

Гидрированием 1-(1'-пиперидилметил)нафтола-2 (**I**) получен 1-метил-аг-тетралол (**II**). Синтезированное из **II** по р-ции Манниха основание (**III**) не удалось прогидрировать. Исходя из **II**, получены в-ва (**IV—V**) с галоидом в положении 3. Получен, кроме того, 1-бром-3-пропил-аг-тетралол-2 (**VI**) бромированием 3-пропил-аг-тетралола-2 (**VII**). Р-цией аг-тетралолов-2 с $ClCH_2CHOHCH_2OH$ (**VIII**) или $ClCH_2C(CH_3)OHCH_2OH$ (**IX**) получен ряд в-в общей ф-лы (**X**). Восстановлением (**XI**) или 1-нитро-**VII** (**XII**) получены соответственные амины (**XIII—XIV**), которые при действии HCOOH циклизуются в 5,6,7,8-тетрагидро-9-метилнафт-[2,3]-оксазол(**XV**) и 6,7,8, 9-тетрагидро-4-пропилнафт-[1,2]-оксазол(**XVI**). Действием NH_2OH на **XV** и **XVI** получены их 2-аминопроизводные (**XVa-XVIa**). Все полученные в-ва в отличие от мианезина [3-(*о*-толилокси)-1,2-пропандиола] неактивны и не вызывают подавления деятельности спинного мозга у мышей в дозе 500 *мг/кг* через рот.

CH_3, OH, R — II-V, XI, XIII

R^1, $OCH_2CROHCH_2OH$, R^2 — X

II R=H, III R=$CH_2NC_5H_{10}$, IV R=Cl, V R=Br, XI R=NO_2, XIII R=NH_2

Р-р 0,3 моля **I** в 200 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *г* 5%-ного Pd/C гидрируют 20 час. при 60°, выход **II** 60%, т. пл. 113—114°. К **II** и пиперидину (по 0,1 моля) в 50 *мл* спирта прибавляют 8,2 *г* формалина, через день отделяют **III**, часть его получают упариванием фильтрата, выход 96%, т. пл. 60,5—61,5°. К взвеси 0,2 моля **II** в 200 *мл* CCl_4 прибавляют за 15 мин. 0,2 моля SO_2Cl_2, выход **IV** 53%, т. кип. 90—115°/0,5 *мм*, т. пл. 57—58 (из сп.). Аналогично действием Br_2 на **II** получен **V**, выход 76%, т. пл. 69—70° (из водн. сп.), на **VII** получен **VI**, выход 53%, т. пл. 64,5—65,5° (из водн. сп.). К C_2H_5ONa (из 1,15 *г* Na) прибавляют р-р 0,05 моля аг-тетралола-2 в 25 *мл* абс. спирта и 0,05 моля **VIII** или **IX**, смесь нагревают 3 часа, для выделения **X** упаренный фильтрат перегоняют в вакууме или кристаллизуют. В других опытах к р-ру 2,8 *г* NaOH в 40 *мл* 70%-ного спирта добавляют 0,03 моля 1,3-дибром-аг-тетралил-2-ацетата, нагревают 1 час, прибавляют 0,04 моля **VIII** или **IX**, нагревают 3 часа, упаривают в вакууме при 50° и из остатка экстрагируют бензолом **X**. Получены следующие **X** (перечисляются R, R^1, R^2, выход очищ. в-ва в %, т. пл. в °C, р-ритель для перекристаллизации: C_6H_6—А, C_6H_6-петр. эфир—Б, петр. эфир—В): H, CH_3, H, 42, 109—110, А; CH_3, CH_3, H, 34, 91,5—92,5, Б; CH_3, H, H, 70, 80—81, В; H, Br, H, 31, 120—121, Б; H, Br, Br, 42, 104,5—105,5, А; H, CH_3, Br, 29, 85,5—86,5, Б; H, CH_3, Cl, 24, 81—82, Б; CH_3, CH_3, Br, 51, 102,5—103,5, диизопропиловый эфир, петр. эфир; H, H, аллил, 21, 66—67, Б; H, H, C_3H_7, 47, 88—89, Б; CH_3, H, аллил, 44, —, —, т. кип. 175—180°/0,5 *мм*; CH_3, Br, Br, 23, 81—82, В; H, Br, C_3H_7, 51, 86—87, Б; CH_3, Br, C_3H_7, 23, 80—81, В. 34,5 *г* **II** и 20 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 30 мин., прибавляют 150 *мл* воды и 14 *мл* конц. HNO_3, нагревают 10 мин., разбавляют равным объемом воды и отделяют **XI**, выход 60%, т. пл. 118—119° (из сп.), аналогично получен **XII**, выход 60%, т. пл. 104—105°. Во взвесь 0,05 моля **XI** и 0,1 *г* PtO_2 в 200 *мл* абс. спирта пропускают 10 мин. H_2 и получают **XIII**, выход 95%, т. пл. 144—145° (из петр. эф.); **XIV**, т. пл. 95—96° (из водн. сп.). 8,1 *г* **XIII** и 25 *мл* 98%-ной HCOOH нагревают 1 час, остаток после отгонки избытка HCOOH и воды нагревают 4 часа при 140—150°, нагретым 2,2,4-триметилпентаном экстрагируют **XV**, выход 66%, т. пл. 94—95° (из сп.); аналогично получен **XVI**, выход 60%, т. кип. 99—101°/0,1 *мм*. Смесь р-ра 0,8 *г* NaOH в 25 *мл* воды и 30 *мл* спирта, 1,3 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 3,4 *г* **XV** нагревают 30 мин., после прибавления воды при охлаждении отделен **XVa**, выход 72%, т. пл. моногидрата 159—160° (из сп.-бзл.), аналогично получен **XVIa**, выход 64%, т. пл. 174—175° (из бзл.-петр. эф.).

Я. К.

54427. 2-изопропилнафтол-1. Э к к е, Н а п о л и т а н о (2-isopropyl-1-naphthol. E c k e G e o r g e G.,

Napolitano John P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955. **77**, № 23, 6373—6374 (англ.)

Получен 2-изопропилнафтол-1 (**I**) по схеме: $C_6H_5CH_2CH_2C$(*изо*-C_3H_7) $(COOC_2H_5)_2$ (**II**) → $C_6H_5CH_2CH_2CH$(*изо*-C_3H_7)$COOC_2H_5$ (**III**) → $C_6H_5CH_2CH_2CH$(*изо*-C_3H-)$COOH$ (**IV**) → 2-изопропилтетралон-1 (**V**) → **I**. К 0,5 моля Na в 200 *мл* толуола при 25—35° прибавляют р-р 0,5 моля *изо*-$C_3H\cdot CH(COOC_2H_5)_2$ в 200 *мл* толуола и 0,5 моля $C_6H_5CH_2CH_2Br$, смесь нагревают и после обычной обработки выделяют **II**, выход 28%, т. кип. 120—130°/1—2 *мм*, $n^{2!}D$ 1,4857. Р-р 0,33 моля **II** в 271 *мл* 2,66 н. спирт. KOH кипятят 7 час., прибавляют воду и выделяют **III**, выход 44%, т. кип. 161°/17 *мм*; **IV**, т. кип. 168—170°/6 *мм*, т. пл. 59,5—60° (из изооктана); анилид, т. пл. 111—112° (из изооктана). К хлорангидриду к-ты **IV** (из 0,2 моля **IV** и 0,25 моля PCl_5 в 200 *мл* C_6H_6) прибавляют постепенно 0,4 моля $SnCl_4$ и через 30 мин. 170 *мл* 12 н. HCl и получают **V**, выход 85%, т. кип. 162°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4512; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 149—150° (из сп.). Нагревают смесь 7,44 *г* **V** и 1,27 *г* S за 10 мин. до 300° и затем при 300—310° выделяют 4 *г* **I**, т. пл. 47—48° (из изооктана); бензоат, т. пл. 67—68° (из сп.-изооктана). **I** и его бензоат по т-ре плавления заметно отличаются от свойств ранее полученных в-в, которым приписано аналогичное строение (Meyer, Bernhauer, Monatsh. Chem., 1929, **53**, 721)

Я. К.

54428. Реакция аценафтена и флуорена с арилсульфохлоридами по Фриделю-Крафтсу. Алейкутти, Бальа (The Friedel-Crafts reaction of acenaphthene and fluorene with arylsulphonyl chlorides. Aleykutty A. A., Baliah V.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 702—704 (англ.)

Аценафтен (**I**) и флуорен (**II**) реагируют с бензол- (**III**) и *п*-толуолсульфохлоридом (**IV**) в присутствии $SnCl_4$. При этом получены: из **I** — 5-аценафтилфенил- (**V**) и 5-аценафтил-*п*-толил-(**VI**), из **II** — 2-флуоренилфенил-(**VII**) и 2-флуоренил-*п*-толилсульфоны (**VIII**). Применение в этой р-ции $AlCl_3$ приводит к неидентифицированным окрашенным продуктам. Строение **V** — **VIII** доказано встречными синтезами. 3,1 *г* **I**, 3,5 *г* **III** и 8 *г* $SnCl_4$ нагревают до 140°, через 10 мин. охлаждают, обрабатывают 30%-ным р-ром NaOH и отфильтровывают **V**, выход неочищ. 90%, т. пл. 184—185° (из бзл.-лигр.). Аналогично получены **VI**, выход 88%, т. пл. 185—187° (из толуола); **VII**, выход 92%, т. пл. 198—199° (из бзл.), и **VIII** выход 94%, т. пл. 222—224° (из толуола). К спирт. р-ру C_2H_5ONa (из 0,46 *г* Na) добавляют 2,2 *г* C_6H_5SH, отгоняют в вакууме спирт, добавляют 5,6 *г* иод-**I** (**IX**) и 0,5 *г* Cu-порошка, нагревают 3 часа при 180—200°, добавляют 20 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1) и 2 *г* Zn-пыли и перегоняют с паром; из остатка экстрагируют эфиром 5-аценафтилфенилсульфид (**X**), выход 86%, т. пл. 92—94° (из сп.). Р-р **X** в ацетоне обрабатывают избытком 30%-ной H_2O_2 и получают **V**, выход 84%. Таким же методом из 5-аценафтил-*п*-толилсульфида [получен из **IX** и *п*-тиокрезола, выход 76%, т. пл. 109—110° (из бзл.)] синтезирован **VI**, выход 86%; **VII** и **VIII** синтезированы из 2-флуоренсульфохлорида и соответственно C_6H_6 и толуола по Фриделю—Крафтсу ($AlCl_3$).

И. Л.

54429. Об ароматических и гетероциклических *о*-диальдегидах. Сообщение I. Простой и удобный синтез нафталиндиальдегида-2,3. Рид, Бодем (Über aromatische und heterocyclische *o*-Dialdehyde. I. Mitteilung. Eine einfache und ergiebige Synthese für Naphthalin-dialdehyd-(2,3). Ried Walter, Bodem Heinz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 708—712 (нем.)

При действии N-бромсукцинимида (**I**) на 2,3-ди-(бромметил)-нафталин (**II**) в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (**III**) образуется 2,3-ди-(дибромметил)-нафталин (**IV**), при гидролизе которого получен нафталиндиальдегид-2,3 (**V**). Из 1,2-диметилнафталина (**VI**) и **I** в присутствии **III** образовался 1,2-ди-(-бромметил)-нафталин (**VII**), при дальнейшей р-ции с **I** получен бромметилдибромметилнафталин (**VIII**) неизвестного строения. Смесь 8,4 *г* **II**, 30 *мл* CCl_4, 9,6 *г* **I** и 0,7 *г* **III** кипятили, из фильтрата при охлаждении выпал **IV**, выход 72%, т. пл. 161° (из хлф.). 18 *г* **IV**, 14,5 *г* $(COOK)_2$, 100 *мл* воды и 100 *мл* спирта кипятили 40 час.; после отгонки ~90 *мл* спирта выделен **V**, выход 64%, т. пл. 129—131° (из этилацетата). С худшим выходом **V** получен

$C_{10}H_6\langle^{CH=C(CN)}_{CH=C(CN)}\rangle C_6H_4$ (IX) $C_{10}H_6\langle^{CH=C-COOC_2H_5}_{CH=C-COOC_2H_5}\rangle CO$ (X) $C_{10}H_6\langle^{CH=N}_{CH=N}\rangle C_6H_4$ (XI)

кипячением **IV** с CH_3COONa в лед. CH_3COOH. К кипящей смеси 0,4 *г* **V** и 1 *г* *о*-фенилен-*бис*-ацетонитрила в 15 *мл* спирта прибавлено 1,5 *мл* 1 н. р-ра CH_3ONa; получен 2,3-бенз-(нафто-2′,3′6,7-циклооктатетраен)-динитрил-1,4 (**IX**), т. пл. 238° (из сп.). При нагревании 0,9 *г* **V**, 1 *мл* ацетондикарбонового эфира и 2—4 капель $(C_2H_5)_2NH$ (140° до растворения и 2 часа, 100°) образовался диэтиловый эфир нафто-2′,3′,5,6-циклогептатриен-3,5,7-он-2-дикарбоновой-1,3 к-ты (**X**), т. пл. 160—161° (из сп.). Из 1 *г* **V** и 0,6 *г* *о*-фенилендиамина в спирте при нагревании получен 2,3-бенз-(нафто-2′,3′, 6,7-диаза-1,4-циклооктатетраен) (**XI**), т. пл. 285—288° (из бзл.-сп.). При кипячении (1 час) смеси 10 *г* **II**, 5 *г* KCN, 9 *мл* воды и 27 *мл* спирта образовалось 4,7 *г* нафтилен-2,3-диацетонитрила, т. пл. 157,5° (из сп.). Кипячением с CH_3COONa в лед. CH_3COOH **II** превращен в 2,3-ди-(ацетоксиметил)-нафталин, выход 80%, т. пл. 75° (из сп.), из которого при нагревании со спирт. р-ром NaOH получен 2,3-ди-(оксиметил)-нафталин, выход 58%, т. пл. 160° (из сп.). Смесь 17 *г* **VI**, 39 *г* **I**, 1 *г* **III** и 100 *мл* CCl_4 кипятили 1 час; выделен **VII**, выход 74%, т. пл. 153° (из хлф.). Из 20 *г* **VII**, 22,6 *г* **I** и 1,5 *г* **III** в 150 *мл* CCl_4 (2 часа, кипячение) получен **VIII**, т. пл. 136° (из хлф.). При кипячении **VIII** с CH_3COONa в лед. CH_3COOH образовался ацетоксиметилнафтальдегид, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 221—223° (разл.; из диоксана-пиридина).

А. Б.

54430. Полиядерные ароматические углеводороды. Часть I. Новый путь синтеза производных антрацена и 1,2-бензантрацена. Виг, Кессар, Кубба, Мукхерджи (Polynuclear aromatic hydrocarbons. Part I. A new route to anthracene and 1 : 2-benzanthracene derivatives. Vig O. P., Kessar S. V., Kubba V. P., Mukherji S. M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 697—701 (англ.)

В развитие метода синтеза ароматич. углеводородов (Mukherji и сотр., J. Organ. Chem., 1952, **17**, 1202; РЖХим, 1954, 32367; 1955, 26180) получены производные антрацена (**I**) и 1,2-бензантрацена (**II**), исходя из тетралина (**III**). К 125 *мл* **III** при —5—0° прибавляют за 2 часа 40 *г* $AlCl_3$ и 20 *г* $CH_2=CHCH_2CH_2COOC_2H_5$, после обычной обработки получено 25 *г* этилового эфира 4-(6′-тетралил)-валериановой к-ты, т. кип. 174—175°/8 *мм*, и после гидролиза — свободная к-та (**IV**), т. кип. 196—198°/6 *мм*; S-бензилизотиурониевое производное, т. пл. 123—124° (из разб. сп.). **IV** переводят в хлорангидрид, который при действии $AlCl_3$ циклизуется в 4-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-1-кето-**I**, выход 83%, т. кип. 175—177°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 203° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 208°. Восстановлением 5 *г* кетона (60 *мл* конц. HCl, 30 *мл* воды, 30 *мл* толуола, 1 *мл* CH_3COOH, амальгамированный Zn, нагревание 36 час.) получено 3,5 *г* 4-ме-

тил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-I (выход 76%, т. кип. 162—164°/5 *мм*), дегидрированного (Pd/C, 4 часа, 320°) в 4-метил-I, т. пл. 85°; пикрат, т. пл. 114°. Из 75 *мл* **III**, 20 *г* $AlCl_3$ и 10 *г* аллилацетона получено 16,9 *г* 5-(6′-тетралил)-гексанона-2, т. кип. 190—192°/9 *мм*, восстановленного (Na, влажный эф.) в 5-(6′-тетралил)-гексанол-2 (выход 53%, т. кип. 155—157°/4 *мм*), циклизация которого (конц. H_2SO_4, —5—0°) ведет к 1,4-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-**I** (выход 60%, т. кип. 146—147°/4 *мм*), дегидрированного над Pd/C в 1,4-диметил-**I**, т. пл. 73°; пикрат, т. пл. 140°. Из 2-аллилциклогексанона, **III** и $AlCl_3$ получен 2-[β-метил-β-(6′-тетралил)-этил]-циклогексанон, выход 55%, т. кип. 210—215°/4 *мм*, восстановленный изопропилатом Al во вторичный спирт (**V**), выход 90%, т. кип. 210—213°/5 *мм*. Циклизацией 6 *г* **V** синтезирован 4-метилдодекагидро-**II**, выход 5 *г*, т. кип. 190—195°/6 *мм*, дегидрированный над Pd/C в 4-метил-**II**, выход 70%, т. пл. 121°; пикрат, т. пл. 148—149°; 1,3,5-тринитробензолат, т. пл. 163°. Я. К.

54431. О действии хлористой серы на β-аминоантрахинон. Беззубец М. К., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 111—115

Осуществлен синтез 2,1-антрахинонтиазтионийхлорида (**I**), исходя из β-аминоантрахинона (**II**) по схеме Герца. 22,3 *г* **II** в 150 *мл* лед. CH_3COOH (**III**) насыщают HCl (газом), прибавляют 42 *г* S_2Cl_2, перемешивают 2 часа, выдерживают 16 час. при 80°, осадок **I** отфильтровывают и промывают 25 *мл* **III**. К 65 *г* полученной пасты **I** прибавляют 600 *г* льда и 600 *мл* воды, через 12 час. отфильтровывают осадок 2,1-антрахинонтиазтионийоксида (**IV**) и промывают 500 *мл* воды. К полученному влажному **IV** (125 *г*), 10 *мл* воды и 40 *г* льда прибавляют при 2° р-р 14 *г* NaOH в 100 *мл* воды и 11 *г* $ClCH_2COOH$ в 20 *мл* воды, нейтрализованной содой; перемешивают 2 часа при 10°, через 12 час. нагревают до 70°, прибавляют 500 *мл* воды, фильтрат подкисляют при 50° HCl; выход 2-аминоантрахинон-1-тиогликолевой к-ты (**V**) 51,4%. **V** диазотируется и сочетается с азосоставляющими (салициловой к-той, Na-солями нафтолсульфокислот). С. И.

54432. О синтезе «антразо» и о диазотировании α-аминоантрахинона. Лукин А. М., Петрова Г. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, № 21, 77—82

α-Аминоантрахинон (**I**) легко диазотируется в H_2SO_4 и в HCl (к-те) в виде основания, а не только в виде его солей, с выходом солей диазония (**II**) 84—90%; для последующих синтезов в кислой среде целесообразно применять образующиеся р-ры **II**; для синтезов в щел. среде рациональнее выделять **II**. Выяснены оптимальные условия сочетания **II** с диметиланилином (**III**), причем образующийся антрахинон-*азо*-диметиланилин (**IV**) можно без очистки применять для синтеза хлоргидрата антрахинон-1-*азо*-4′-диметиланилина («антразо») (**V**). 0,025 моля технич. **I** смешивают с 10 *мл* конц. H_2SO_4, добавляют при 20° 30 *мл* воды, приливают (10°, 1,5 часа) р-р 4 *г* $NaNO_2$ в 6 *мл* воды, через 30 мин. (0°) получают **II**. Р-р 0,1 моля **I** в 125 *мл* конц. H_2SO_4 выливают в 1 *л* воды, полученную пасту смешивают с 60 *мл* конц. HCl и 445 *мл* воды, диазотируют при 10—11° 10%-ным р-ром $NaNO_2$ приливают 450 *мл* воды, смесь подогревают при 25—30° и получают р-р **II**; если 5,9 *г* **I** смешивают с 16 *мл* конц. HCl и 25 *мл* воды и диазотируют 40%-ным р-ром $NaNO_2$ при 25—30° и охлаждают до 0°, то получают осадок **II**. К р-ру 136 *г* CH_3COONa в 0,3 *л* воды добавляют 16,7 *г* хлоргидрата **III** в 180 *мл* воды, приливают при 10—12° р-р **II** (см. выше), смесь оставляют на 5—7 час., продукт смешивают с 90 *г* CH_3COONa и 0,5 *л* воды, отгоняют с паром **III**, продукт смешивают при 100° с 20 *мл* конц. HCl и получают **V**, выход 95%. Д. В.

54433. Синтез и расщепление 1,12-деметилбенз-(с)-фенантренил-5-уксусной кислоты. Ньюман, Уайз (The synthesis and resolution of 1,12-dimethylbenzo [c] phenanthrene-5-acetic acid. Newman Melvin S., Wise Richard M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 450—454 (англ.)

Описан синтез 1,12-диметилбенз-(с)-фенантренил-5-уксусной к-ты (**I**) и ее метилового эфира (**II**), оптически активные формы которых стойки и не рацемизируются при ~250°. К р-ру 114 *г* (*o*-$CH_3C_6H_4)_2$ CHCH-$(CH_2OH)_2$ (далее R=*o*-$CH_3C_6H_4)_2$CH) в 600 *мл* пиридина прибавляют при —5° за 30 мин. 130 *мл* CH_3SO_2Cl, через 4 часа смесь выливают в 2,5 *л* воды и отделяют $RCH(CH_2OSO_2CH_3)_2$ (**III**), выход 96,6%, т. пл. 134,1—135,1 (из абс сп.). Из **III** и KCN в $HCON(CH_3)_2$-воде получен неочищ. $RCH(CH_2CN)_2$, омыленный NaOH в этиленгликоле в $RCH(CH_2COOH)_2$, выход 91,8%, т. пл. 207,5—208,5° (из бзл.-ацетона) Циклизацией последнего р-цией с $SnCl_4$ получена 1, 2, 3, 4-тетрагидро-8-метил-4-оксо-1-*o*-толилнафтил-2-уксусная к-та (**IV**); при р-ции с полифосфорной к-той (**V**) (130°, 45 мин.) образуется в результате двойной циклизации 5, 6, 6а, 7, 8, 12 *b*-гексагидро-1,12-диметилбенз-(с)-фенантрендион-5,8, выход 82%. Восстановлением **IV** по Кижнеру — Вольфу в варианте Хуан-Минлона или по Клемменсену в варианте Мартина получена 1, 2, 3, 4-тетрагидро-8-метил-1-*o*-толилнафтил-2-уксусная к-та (**VI**) выход соответственно 87,4 и 74,9%, т. пл. 168,9—169,9° (из ацетона). Смесь 30 *г* **VI** и 350 *г* **V** нагревают (3 часа, 130—135°), после обычной обработки выделен 5, 6, 6а, 7, 8, 12b-гексагидро-5-оксо-1,12-диметилбенз-(с)-фенантрен (**VII**), выход 62,5%, т. кип. 180—200°/0,15 *мм*, т. пл. 117,8—118,6° (из сп.); оксим, т. пл. 210—224° (из бзл.). Смесь 25 *г* очищ. Zn-пыли, 240 *мл* эфира, 240 *мл* C_6H_6, 0,5 *г* J_2, 15,6 *г* **VII** и 10 *мл* $BrCH_2COOC_2H_5$ (**VIII**) нагревают 6,5 часа причем 5 раз добавляют по 25 *г* Zn-пыли и 3 раза по 10 *мл*, **VIII**, продукт р-ции дегидратируют нагреванием с J_2 (30 мин., 190—200°), образовавшийся неочищ эфир 6а, 7, 8,12b-тетрагидро-1,12-диметилбенз-(с)-фенантренил-5-уксусной к-ты (**IX**—к-та) дегидрируют нагреванием с S (2 часа, 215—225°), хроматографируют в технич. гексане на Al_2O_3, после омыления KOH в спирте получена **I**, выход 66%, т. пл 243—244,4° (из бзл.-ацетона); **II** (из **I** и CH_2N_2), т. пл. 127,8—129° (из CH_3OH). В другом опыте выделена **IX** или ее изомер следующим образом: к р-ру 1,5 *г* $C_2H_5OC \equiv CH$ в 5 *мл* эфира прибавляют 18 *мл* 1,27 *M* эфирного р-ра C_2H_5MgBr в N_2, осадок растворяют в 8 *мл* C_6H_6, прибавляют 3 *г* **VII** в 50 *мл* эфира+C_6H_6 (1 : 1), после обычной обработки и омыления получена **IX**, т. пл. 241,8—242,4° (разл.; из бзл.-ацетона). К р-ру 2 *г* **I** в нагретом ацетоне прибавляют р-р 1 *экв* *l*-цинхонидина (**X**); после удаления р-рителя и прибавления петр. эфира получена соль **I** и **X** с т. пл. 105—130°, $[\alpha]^{24}D$ — 32,5° (*c* 2; хлф.), после перекристаллизации из эфира т. пл. моногидрата соли 143,7—145,1°, $[\alpha]^{24}D$ —170° (*c* 2; хлф.). Из фильтрата упариванием получена соль **I** и **X**, т. пл. 120—124°, $[\alpha]^{23}D$ + 43° (*c* 2,45; хлф.). Обработкой солей **I** и **X** водн. спирт. HCl выделены активные формы **I**: т. пл. 207.3—208,4° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ —362,7 ± 2,5° (*c* 0,35; ацетон) и $[\alpha]^{25}D$ + 347,6 ± 3,6° (*c* 0,29; ацетон). Из **I** $[\alpha]^{29}D$ — 358° получен **II** с т. пл. 152—154° и $[\alpha]^{27}D$—275°, после перегонки при 200—210°/0,03 *мм* $[\alpha]^{24}D$ — 294° (*c* 0,0332; хлф.). Активность **I** не изменяется после нагревания 7 дней в мезитилене. Я. К.

54434. Диеновый синтез гетероциклических систем. Хан (Dienowa synteza pierścieni heterocyklicznych. Hahn Witold E.), Wiadom. chem., 1955, **9**, № 12, 616—634 (польск.)

Обзор. Библ. 91 назв. Г. Б.

54435. Новые примеры электролитического метоксилирования фуранов. Неденсков, Эльминг,

Нильсен, Клаусон-Кос (New examples of electrolytic methoxylation of furans. Nedenskov Poul, Elming Niels, Nielsen Jφrgen Tormod, Clauson-Kaas Niels), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 1, 17—22 (англ.)

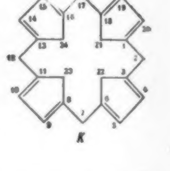
В связи с исследованиями фуранов (РЖХим, 1956, 6811, 16080) получено 4 новых 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана (**I — IV**) электролитич. метоксилированием соответствующих фуранов (**V — VIII**) в CH_3OH. **I**, **II** и **III** прогидрированы в соответствующие им тетрагидрофураны (**IX**, **X** и **XI**). Строение **I** и **IX** доказывается превращением **I** в 6-изопропил - 3 - оксипиридин, строение **II** и **X** — переводом **X** в 1-фенил-2-карбметокси-5-третбутилпиррол (**XII**). Строение **III** и **XI**, а также **IV** доказано данным синтезом, поскольку авторами определено **I**, **V** R′-*изо*-C_3H_7, R″ = $COOCH_3$; **II**, **VI** R′ = *трет*-C_4H_9, R″ = $COOCH_3$; **III**, **VII** R′ = H,R″ = $CHOHCH_3$; **IV**, **VIII** R′ = H,R″ = $CHOHCH_2NH_2$ (**IV**), $CH(OCOCH_3)CH_2NH — COCH_3$ (**VIII**) установлено, что алкоксилирование фуранов всегда происходит в α-положениях. Включая **V — VIII**, в настоящее время электролитически метоксилировано 20 различных фуранов. Подвергают электролизу смесь 10,5 *г* **V** (т. кип. 106—107°/14 *мм*, n_D^{25} 1,4834), 45 *мл* безводн. CH_3OH и 0,0038 моля конц H_2SO_4 (т-ра бани — 20°). Параметры электролиза (перечислены время, часы, ток в *а*, напряжение в *в*, *а-г*, в скобках — % к теоретич. расходу): 1,0, 0,9, 8,0, 0,82 (25); 3,0, 0,8, 7,9, 2,40 (72); 5,0, 0,7, 7,8, 3,62 (108); 5,9, 0,6, 7,7, 4,20 (125). Нейтрализуют смесь CH_3ONa (0,0076 моля Na в 7 *мл* CH_3OH), упаривают в вакууме и экстрагируют эфиром; выход **I** 87%, выход по току (ВТ) 70%. т. кип. 71—75°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4500—1,4502. Аналогично получают **II** из **VI**, выход 97%, ВТ 78%, т. кип. 67—71°/0,2—0,3 *мм*, n_D^{25} 1,4502, и **III** из **VII** (электролит — NH_4Br), (переработку реакционной смеси см. Clauson-Kaas N. и др., Acta chem. scand., 1952, 6, 545), выход 73%, ВТ 86%, т. кип. 104—107°) 11—10 *мм*, n_D^{25} 1,4540—1,4542. Встряхивают 20 час. 3,45 *г* **I** в 15 *мл* безводн. CH_3OH при 100 *ат* H_2 со скелетным Ni (0,5 *г*); выход **IX** 89%, т. кип. 66—67°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4426. Аналогично получают **X** из **II**, выход 94% т. кип. 70—74°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4479—1,4473, и **XI** из **III** (3 часа), выход 87%, т. кип. 102—108°/15—16 *мм*, n_D^{25} 1,4459—1,4464. Гидрирование **III** в течение 20 час. не улучшает выхода и качества **XI**. Кипятят 5 мин. 0,01 моля **X** с 0,01 моля анилина в 2,4 *мл* лед. CH_3COOH и удаляют под вакуумом CH_3COOH и метилацетат; выход **XII** 82%, т. пл. 72° (из эф. петр. эф.). 0,2 моля ацетата циангидрина фурфурола (**XIII**) (т. кип. 67—68/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4683, т. пл. 27—29°) встряхивают 2 часа в 200 *мл* $(CH_3CO)_2$ при 50—58° и 100 *ат* H_2 с 4,0 *г* скелетного Ni, упаривают (50—55°/0,1 *мм* в конце), неочищ. **VIII** подвергают электролизу в 250 *мл* CH_3OH с 5,0 *г* NH_4Br (4,8 часа при —13—14°). Параметры электролиза (обозначения см. выше): 0,1, 3,0, 4,9, 0.3 (3); 0,5. 2,9, 4,8, 1.5 (14) 1,0, 2,7, 4,7, 2,9 (27); 3,5, 2,3, 5,3, 9,2 (86); 4,8, 1,9, 5,6, 11,8 (110). Нейтрализуют CH_3ONa (5,8 *г* Na в 70 *мл* CH_3OH), упаривают в вакууме, кипятят 20 час. с 200 *мл* 3 н. NaOH и экстрагируют эфиром; выход **IV** 38% (считая на **XIII**), т. кип. 91—93°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,4836. **VIII**, выделенный в одном опыте, имеет т. пл. 64—67° (из эфира). А. Т

54436. Бромирование 2-фуранилида. Хан, Стойанац, Эмер (The bromination of 2-furanilide. Hahn V., Stojanac Ž., Emer D.), Arhiv za Kemiju, 1955, **27**, № 3, 155—157 (англ.; рез. хорв.)

При бромировании 2-фуранилида (**I**) 3 молями Br_2 замещение происходит как в бензольном, так и фурановом ядрах и образуется *п*-броманилид 5-бромфурановой-2 к-ты (**II**), строение которого подтверждено выделением при расщеплении конц. HCl *п*-броманилина (**III**). **II** был получен также из 5-бром-2-фуроилхлорида (**IV**) и **III** в пиридине. К р-ру 0,032 моля **I** (т. пл. 123—124°) в 110 *мл* $CHCl_3$ по каплям приливают р-р 0,096 моля Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$, кипятят 40 мин., отгоняют $CHCl_3$ в вакууме, остаток растворяют в 22 *мл* кипящего спирта и получают **II**, выход 40%, т. пл. 154—155° (из сп.). К р-ру 0,03 моля **III** в 15 *мл* сухого пиридина добавляют 0,03 моля **IV** (из 5-бромфурановой-2 к-ты и $SOCl_2$, выход 92%, т. кип. 102—103°/20 *мм*, т. пл. 53—54°), кипятят 30 мин., через 12 час. (~20°), добавляют 15 *мл* C_6H_6 и 20 *мл* воды и получают **II**, выход 56%. Л. Л.

54437. Конденсация метилкетонов с фураном. Акман, Браун, Райт (The condensation of methyl ketones with furan. Ackman R. G., Brown William H., Wright George F.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1147—1158 (англ.)

Исследованы р-ции конденсации фурана (**I**) с кетонами (**II**) в присутствии HCl. При этом с ацетоном (**IIa**) образуются 2,2-дифурилпропан (**III**), 2,5-*бис*-(диметилфурфурил)-фуран (**IV**), 2,2′-изопропилиден-*бис*-5-(диметилфурфурил)-фуран (**V**) и ангидротетрамер (**VIa**) 2-фурилпропанола-2 (**VII**). Замкнутые системы, состоящие из 4 1,4-замещ. циклопентадиенов, связанных метиленовыми мостиками, предложено называть кватеренами (**К**); в соответствии с чем **VIa** назван 2,2,7,7,12,12,17,17-октаметил-21,22,23,24-тетраоксакватереном. В аналогичных условиях с бутаноном (**IIб**), *н*-пропил-, изобутил- и *н*-амилметилкетонами образуются (указаны выход в % и т. пл. в °С): 2,7,12,17-тетраэтил-(**VIб**) (11,5, 174), 2,7,12,17-тетра-*н*-пропил-(5,5, 148), 2,7,12,17-тетраизобутил-(6,3,241) и 2,7,12,17-тетра-*н*-амил-(6,1, 198)-2, 7,12,17-тетраметил-21,22,23,24-тетраоксакватерены. Пинаколон и ацетофенон не реагируют с **I** в описанных условиях. **VIa** может быть получен также аналогичной конденсацией **IIa** с **III** или **V**, а **VIб** — конденсацией 2,2-дифурилбутана (**VIII**) с **IIб**; кроме того, **III** и **V** или **VIII** найдены в реакционных смесях при образовании **VIa** или **VIб**, поэтому они, повидимому, являются промежуточными продуктами в этих р-циях. Увеличение кол-ва **II** в реакционных смесях повышает выход **VI**. Строение **III** подтверждено окислением щел. р-ром $KMnO_4$ в диметилмалоновую к-ту, т. пл. 192,5—193° (из бзл.-эф.), нитрованием 93%-ной HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ при —5° в 2,2-*бис*(5-нитрофурил)-пропан, выход 25%, т. пл. 135—135,5° (из CH_3OH) и синтезом из **I** и **VII**.


К

При конденсации **III** с **IIб** в спирте в присутствии конц. HCl получен 2,12-диэтил-2,7,7,12,17,17-гексаметил-21,22,23,24-тетраоксакватерен (**VIв**), образующийся также при конденсации **VIII** и **IIa**, что доказывает цикличность **VI**. **VIв** выделен в виде *цис*-(т. пл. 204°) (из CH_3OH) и *транс*-(т. пл. 178°) (из CH_3OH)-форм, конфигурация которых подтверждена определением дипольных моментов (μ = 0,77 *D* и 0,00 *D* соответственно). В остальных случаях **VI** выделен только в одной форме. При конденсации **IV** с **IIa** в присутствии конц. HCl образуется в-во, т. пл. 112—118° (из **IIa**), которому по мол. весу и анализам приписано строение линейного ангидрогексамера **VII**, и незначительное кол-во в-ва, т. пл. 177° (из **IIa**), возможно, являющегося циклич. ангидрогексамером. Конденсацией **V** с **IIб** или пента-

ноном-3 синтезированы соответственно 17-этил-2,2,7,7 12,12,17-гептаметил- (выход 52%, т. пл. 195—195,5° (из абс. сп.)) и 17,17-диэтил-2,2,7,7,12,12-гексаметил-(выход 47%, т. пл. 209—209,5° (из абс. сп.))-21,22,23,24-тетраоксакватерены. Показано, что в-во, образующееся при р-ции 0,05 моля этилового эфира α-фуриловой к-ты с 0,1 моля C_2H_5MgJ в эфир. р-ре, описанное как 3-фурилпентен-2 (см. Hale, McNally, Pater, J. Amer. Chem. Soc.,1906, 35, 72), является 3-фурилпентанолом-3, который при высушивании в течение 7 дней над P_2O_5 при 20°/15 *мм* превращается в 2,2,7,7,12,12,17,17-октаэтил-21,22,23,24-тетраоксакватерен, выход 11%, т. пл. 249—250° (из этилацетата). Взаимодействием диэтилового эфира (IXa) фурандикарбоновой-2,5 к-ты (IX) с CH_3MgJ получен 2,5-диизопропилфуран (X), при попытке конденсации которого с **I** получены смолистые в-ва. Таким образом, **X** не является промежуточным в-вом при конденсации **I** с **IIa**. К смеси 5 молей **I**, 150 *мл* абс. спирта и 100 *мл* конц. HCl приливают по каплям 2,5 моля **IIa**, р-р размешивают 18 час. при 25°, органич. слой перегоняют и получают **III**, выход 20,5%, т. кип. 73—76°/5—6 *мм*, т. пл. —12°, $n^{20}D$ 1,4966, $d^{20}D$ 1,043; **IV**, выход 27%, т. кип. 120—123°/1 *мм*, т. пл. 47—47,5°, и **V**, выход 7,5%, т. кип. 163—167°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5172, d_4^{20} 1,030. К р-ру 0,0076 моля **III** в 10 *мл* абс. спирта приливают 0,0076 моля **IIa** и 3 *мл* конц. HCl, оставляют на 13 дней и отделяют **VIa**, выход 37,5%, т. пл. 243° (из бзл.), или в р-р 0,0025 моля **V** и 0,025 моля **IIa** в 5 *мл* спирта пропускают HCl-газ и через 22 часа отделяют **VIa**, выход 53%. К 0,159 моля **VII** приливают 1,5 *мл* конц. HCl. после охлаждения добавляют 0,159 моля **I**, размешивают 2 часа при ~20° нейтрализуют Na_2CO_3 и извлекают эфиром **III**, выход 36,5%. К р-ру 1 моля **I** и 0,5 моля **IIб** в 30 *мл* абс. спирта приливают 60 *мл* конц. HCl, через 7 час. нейтрализуют из органич. слоя отгоняют с паром **VIII**, выход 15%, т. кип. 68—70°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4970, d_4^{20} 1,033. Смесь 0,95 моля муциновой к-ты (?) и 100 *г* 96%-ной H_2SO_4 нагревают до 155°, оставляют на 20 мин. при 130°, разбавляют водой, продукт кипятят с 3 *л* воды, подщелачивают $Ba(OH)_2$ и выделяют **IX**, выход 27,6%. К охлаждаемому эфир. р-ру 0,25 моля CH_3MgJ приливают по каплям 0,05 моля **IXa** в 30 *мл* эфира, р-р размешивают 1,5 часа, оставляют на ночь в холодильнике и выделяют **X**, выход 40%, т. пл. 70—71° (из гексана). Д. В.

54438. **Синтезы в ряду пирана. Сообщение III. К изучению перегруппировки оксиметиленлактонов на примере производных γ-бутиролактона. Корте, Махлейдт** (Synthesen in der Pyranreihe. III. Mitteilung: Zur Kenntnis der Oxymethylenlacton-Umlagerund am γ-Butyrolacton. Korte Friedheim, Machleid Hans), Chem. Ber., 1955, 88, № 11, 1684-1689 (нем.)

Установлено, что Na-соль (I) α-оксиметилен-γ-бутиролактона (Ia) (получена из γ-бутиролактона (Iб), $HCOOC_2H_5$ и Na) в р-ре CH_3OH в присутствии HCl превращается в 2-метокси-3-карбометокситетрагидрофуран (II), причем побочно образуется 3-карбометокси-4,5-дигидрофуран (III), который также может быть получен из **II**. Аналогично **II** из Na-соли (IV) α-оксиметилен-δ-капролактона (IVa) получен 2-метокси-3-карбометокси-6-метилтетрагидропиран (V), причем авторы считают, что аналогичное превращение может быть проведено всегда в тех случаях, когда Na-соль соответствующего оксиметиленпроизводного трудно растворима в эфире. В противоположность 3-карбометокси-5,6-дигидро-4Н-пирану (VI) (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 46940,) **III** легко омыляется при действии водн. р-ра KOH до соответствующей к-ты (IIIa). При нагревании **II** и **IIIa** (или **III**), в особенности в присутствии сильных к-т, выделяется CO_2 и образуется γ-оксимасляный альдегид (VII), выделенный в виде его 2,4-динитрофенилгидразона (ДФГ) (VIIa). Повидимому, при декарбоксилировании **II** и **IIIa** промежуточно образуются 2-метокситетрагидрофуран (или 3,4-дигидрофуран и CH_3OH) и, последовательно, 2-окси-3-карбокси-(VIII) и 2-окситетрагидрофуран, который находится в равновесии с **VII**. Декарбоксилирование **VI** к-ты (VIa) протекает в 4—6 раз медленнее, нежели **III**, и приводит к 5-оксигексаналю-1; ДФГ, т. пл. 119—121° (из воды); аналогично протекает декарбоксилирование **V** (к-ты) и 2-метокси-3-карбокси-4,6,6-триметилтетрагидропирана. Взаимодействие **IIIa** с $2,4\text{-}(NO_2)_2\text{-}C_6H_3NHNH_2$ (IX) в 30%-ном р-ре $HClO_4$ приводит к ДФГ **Ia** (Iв), т. пл. 180—182° (из бзл.), а не к **VIIa**. Строение **Iв** подтверждено встречным синтезом. Авторы объясняют образование **Iв** существованием равновесия:

$$\text{IIIa} \xrightleftharpoons{H^+, H_2O} \text{VIII} \rightleftarrows \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C(COOH)}=\text{CHOH(VIIIa)} \xrightleftharpoons[H_2O]{} \text{Ia}.$$

Аналогичное взаимодействие **IX** со **IIa** приводит к смеси **VIIa** и **Iв** (кол-во **VIIa** соответствует кол-ву декарбоксилировавшейся **IIa**), а с **VI** — к ДФГ **IVa**, т. пл. 196—197° (из пиридина-бзл.), строение которого подтверждено встречным синтезом. Авторы предлагают следующий механизм превращения **Ia** во **II**:

$$\text{Ia} \xrightleftharpoons{H^+, CH_3OH} \text{метиловый эфир VIIIa} \rightleftarrows \text{метиловый эфир VIII} \rightarrow \text{II}.$$

Аналогично протекает, повидимому, превращение **IVa** в **V**. Р-р 1,5 моля **Iб** и 1,6 моля $HCOOC_2H_5$ в 600 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям к смеси 1,5 *г-атома* Na, 300 *мл* абс. эфира и 3 *мл* абс. спирта, оставляют на ~16 час., полученную **I** промывают абс. эфиром, кипятят 12 час. в 1250 *мл* 2 н. р-ра HCl в CH_3OH, выдерживают 24 часа при ~20°, обрабатывают 3 *л* пересыщ. р-ра K_2CO_3, извлекают эфиром и получают **II**, выход 82%, т. кип. 85—86°/13 *мм*; **II** (к-та), т. кип. 81°/0,03 *мм*. Аналогично **II** из **IV** (из 1 моля δ-капролактона, 1 моля $HCOOC_2H_5$, 1,05 *г-атома* Na, 1 *л* абс. эфира, 48 час.) получают смесь **I** и **VI** (13,6%), выход 89%, т. кип. 45—46°/0,01 *мм*. 33 *г* **II** нагревают с 5 каплями конц. H_2SO_4 в токе N_2 при 125° до прекращения отгонки CH_3OH, прибавляют немного $KHCO_3$ и получают **III**, выход 79%, т. кип. 70°/10 *мм*, т. пл. 36,5—37,5° (из петр.эф.); **IIIa**, выход 80%, т. пл. 176,7° (из бзл.); хлорангидрид, выход 75%, т. пл. 40—41° (из абс петр. эф.); *n*-толуидид, т. пл. 166—165° (из бзл.-циклогексана); 0,352 *г* **II** или 0,229 *г* **IIIa** кипятят в 20 *мл* 0,5 н. р-ра $HClO_4$ (или HCl) до прекращения выделения CO_2, прибавляют необходимое кол-во 2%-ного р-ра **IX** в 30%-ной $HClO_4$ и через 12 час. (~0°) получают **VIIa**, выход соответственно 89,8% и 0,446 *г*, т. пл. 120—122° (из воды). Из 0,323 *г* 3-карбокси-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-4Н-пирана аналогично **VIa** получают ДФГ α-оксиметилен-β, δ-диметил-δ-капролактона, выход 0,589 *г*, т. пл. 220—222° (из пиридина-бзл.). В. З.

54439. **Расширение цикла 2-бензилиденкумаранонов-3. Синтез флавонов. Фицджеральд, О'Салливан, Филбин, Уилер** (Ring expansion of 2-benzylidenecoumaran-3-ones. A synthesis of flavones. Fitzgerald D. M., O'Sullivan J. F., Mrs., Philbin E. M., Wheeler T. S.), J. Chem. Soc., 1955, March, 860—862 (англ.)

Показано, что некоторые 2-*n*-алкоксибензилиденкумараноны-3 (I) при кипячении 2—6-час. в спирт. р-ре с равным по весу кол-вом KCN превращаются в 4-алкоксифлавоны (II) с выходом >50%. Дибромиды 4-алкокси-2'-ацетоксихалконов при аналогичной р-ции с ограниченным кол-вом KCN превращаются в соответствующие **I**, но не во **II**. Таким образом, **I** являются промежуточными продуктами при образовании **II** из халконов.

Этим путем 2-*n*-метоксибензилиденкумаранон-3, 2-*n*-метокси-[т. пл. 152°, (из сп.)], 2-(3,4-диметокси)-(т. пл. 174—176°) и 2-(3,4-метилендиокси)-[т. пл. 208—210° (из хлф.-лигр.)]-бензилиден-5-метилкумараноны, 6-метокси-2-*n*-метоксибензилиденкумаранон-3 и 2-*n*-метокси-(т. пл. 168°) и 2-(3,4-метилендиокси)-бензилиден-4,5-бензокумараноны-3 превращены соответственно в 4′-метокси-(**IIа**, т. пл. 157—158°), 4′-метокси-6-метил-(**IIб**, т. пл. 170°), 3′,4′-диметокси-6-метил-(**IIв**) [т. пл. 190° (из лигроин-хлф.)], 3′,4′-метилендиокси-6-метил-(**IIг**, т. пл. 218—220°), 7,4′-диметокси-(**IIд**, т. пл. 144—146° (из CH_3OH) (4′-метокси-5,6-бензо-(диморфен, т. пл. 165° и 171—173°)-флавоны и 3′,4′-метилендиокси-5,6-бензофлавоны. 2-Бензилиден-5-метилкумаранон-3,4,6-диацетокси- и 4,6-диокси-[т. пл. 255—260° (разл.)]-2-*о*-метоксибензилиденкумараноны-3, 2-(3,4-диметоксибензилиден)-4,6-диоксикумаранон-3, т. пл. 255—260° (разл.), 2-бензилиден-2,3-дигидро-5-метилтионафтенон-3, тиокумаранон-3 и ω-метокси-ω-салицилиденацетофенон не подвергаются аналогичным превращениям. При нагревании **I** с пиридином, CH_3ONa в CH_3OH, спирт. р-ром CH_3COOK, гидридом Na, KOH, CH_3ONa, C_6H_5ONa, K_2CO_3 или KCN не наблюдалось образования флавона. **I** синтезировали конденсацией соответствующих альдегидов с кумаранонами-3. Строение **IIа** подтверждено циклизацией *n*-анизоилсалицилоилметана CH_3COOH, содержащей несколько капель минер. к-ты. **IIб** — циклизацией дикетона, полученного из 2-*n*-анизоилокси-5-метилацетофенона, т. пл. 116° (из CH_3OH) действием KOH в пиридине; **IIв** — аналогичным превращением из 5-метил-2-вератроилоксиацетофенона, т. пл. 119° (из CH_3OH); **IIг** — из 5-метил-2-пиперонилоилоксиацетофенона, т. пл. 118—120°, через 5-метилсалицилоилпиперонилоилметан, т. пл. 103°; **IIд** — из 2-*n*-анизоилокси-4-метоксиацетофенона, т. пл. 84° (из CH_3OH), через *n*-анизоил-4-метоксисалицилоилметан, т. пл. 108—110°. Д. В.

54440. **Отношение некоторых 3-оксифлаванонов к основаниям и к обладающим основными свойствами солям щелочных металлов и аммония. Керт, Хергерт, Росс** (Behavior of certain 3-hydroxyflavanones toward bases and basic salts of the alkali metals and ammonia. Kurth E. F., Hergert H. L., Ross J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1621—1622 (англ.)

При добавлении оснований или K-, Na- или NH_4-солей слабых к-т к водн. р-рам 3-оксифлаванонов (**I**) образуются труднорастворимые в воде и ацетоне соли **I**, что позволяет выделять **I** в чистом состоянии из различных смесей. Кипячение р-ров этих солей вызывает их рацемизацию и (или) превращение в соответствующие флавонолы. При добавлении к кипящему р-ру 4 *г* дигидрокверцетина (**Iа**) в 100 *мл* воды или к холодному р-ру 10 *г* **Iа** в 100 *мл* ацетона одного эквивалента 14%-ного р-ра NH_3 получена NH_4-соль **Iа**, выход 80%, т. пл. 227—228° (разл.; из воды), растворимость в воде при 100° 3 *г* на 100 *мл*. Эта же соль образуется при применении р-ров $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, CH_3COONH_4, $(COONH_4)_2$, $(NH_4)_2CO_3$ и $(NH_4)_2SO_3$; с р-рами же $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl или NH_4NO_3 соль не образуется. (Образование NH_4-соли использовано при выделении **Iа** из эфирного экстракта, полученного из коры некоторых видов *Pinus*). Аналогично при применении CH_3COONa, Na_3PO_4, $NaHCO_3$ или NaOH (при pH 6,5—7,0) получена Na-соль **Iа**, выход 87%, т. пл. 245—250° (разл.; из воды); с NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $NaHSO_4$ или NaH_2PO_4 соль не образуется. С р-рами K_2HPO_4, K_2CO_3 или KOH (pH 6,5—7,0) получена K-соль **Iа**, выход 93%, т. разл. 240—245° (из воды) (соль не образуется с р-рами KCl, KH_2PO_4 и K_2SO_4). При добавлении к 10 *г* **Iа** в 250 *мл* воды 6 *г* $Ba(OH)_2 8H_2O$ получена Ba-соль **Iа**, выход 86%, т. пл. 245—250° (разл.; из воды). Аналогичные NH_4-соли получены также из аромадендрина (3,4′,5,7-тетраоксифлаванон, (**Iб**) и пинобанскина (**Iв**); но из 3,3′,4′,5,7-пентаоксифлавона, 3′,4′,5,7-тетра-; 7,3′,4′-три-(**II**) и 7-моно-(**III**) оксифлаванонов или α-оксиацетофенона нерастворимые NH_4-соли не получены. При кипячении 1,5 часа 10 *г d*-формы **Iа** в 150 *мл* воды с 15 *г* Na_2HPO_4 (или соответствующими кол-вами Na_2CO_3, NH_4OH, NaOH или Na_3PO_4 при pH р-ров 7,0) получен *dl*-дигидрокверцетин, выход 65%, т. пл. 237—239° (из воды), $[\alpha]^{25}D + 0,8$. При кипячении 16 час. 10 *г* NH_4-соли **Iа** в 100 *мл* воды образуется кверцетин, выход 64%, т. пл. 312—314°. Аналогично при кипячении 2 часа, 1,1 *г* **Iб** с 0,75 *г* $NaHCO_3$ в 5 *мл* воды или 0,1 *г* **Iв** и 2 *г* $NaHSO_3$ в 40 *мл* воды образуются соответственно 3,4′,5,7-тетраоксифлавон, выход 70%, т. пл. 278—279°, и галангин, выход 35%, т. пл. 214—215°. Флаваноны незамещ. в 3-положении, как-то **II**, **III**, 4′,5,7-три- и 3′,4′-диоксифлаваноны, эриодиктиол и катехин не подвергаются аналогичным превращениям. Д. В.

54441. **Новый синтез флавонолов. Гауан, Хейден, Уилер** (A new synthesis of flavonols. Gowan J. E., Hayden P. M., Wheeler T. S.) J. Chem. Soc., 1955, March, 862—866 (англ.)

При конденсации на холоду ω-хлор- (**Iа**), ω-хлор-4-метокси-(**Iб**) или ω-хлор-5-метил-(**Iв**)-2-оксиацетофенонов с C_6H_5CHO (**II**), анисовым (**III**) или вератровым (**IV**) альдегидами, *о*-метокси-(**V**), 2,4-диметокси-(**VI**) или *n*-окси-(**VII**) бензальдегидами или пипероналем (**VIII**) в присутствии избытка спирт. р-ра NaOH образуются флавонол (**IXа**), 4′-метокси-(**IXб**), 3′,4′-диметокси- (**IXв**), 7-метокси-(**IXг**), 7,4′-диметокси (**IXд**), 7,3′,4′-триметокси-(**IXе**) и 6 метил-(**IXж**) флавонолы; 4′-метокси-(**IXз**), 3′,4′-диметокси-(**IXи**), 2′-метокси-(**IXк**), 2′,4′-диметокси-(**IXл**) или 3,4-метилендиокси-(**IXм**)-6-метилфлавонолы с выходами менее 35%; при кол-ве NaOH, не превышающем 0,5 моля на 1 моль **I** получаются 3-оксифлаваноны, являющиеся, вероятно, промежуточными продуктами при образовании **IX**, или 2-арилиденкумараноны-3, которые образуются также с избытком щелочи при 70°. Обсуждены возможные механизмы этих р-ций, предложенные различными авторами. К смеси 1 моля **I**, 5 ч. спирта и 2 молей **II** — **VIII** добавляют при охлаждении лед. водой 3,5 моля 50%-ного спирт. р-ра NaOH, через 3 часа отделяют осадок и выделяют 10%-ной HCl **IX**; этим путем из **Iа**, **II**, **III** или **IV** получают (указаны, выход в %, т. пл. в °С и т. пл. ацетата (А) или бензоата (Б) в °С: **IXа**, 30, 169—170, **А**, 109, Б 159—160 (из CH_3OH); **IXб**, 31, 233—234 (из хлф.) А 132—133, Б 149—150 (из CH_3OH); **IXв**, 30, 201—202, А 112—113; из **Iб** и **II** — **IV** — **IXг**, 33, 179—180, А 177—178; **IXд**, 13, 192—193, А 193; **XIе**, 20, 186—187, А 169—170; из **Iв** и **II** — **IV** или **VIII** — **IXж**, 33, 198—199, А 109—110, Б 168—169 (из CH_3OH); **IXз**, 35, 192—193, А 137—138, Б 171—172; **IXи**, 33, 200—201, А 146—147; **IXк**, 24, 201—202 (из водн. CH_3OH), **А** 156—157; **IXл**, 18, 230—231, А 134—135; **IXм**, 25, 196—197, А 168—169; при получении **IXе** применяют 5 молей NaOH; в аналогичных условиях из **Iв** и **VII** образуются лишь следы соответствующего **IX** и 2-*n*-оксибензилиден-5-метилкумаранона-3, выход 18%, т. пл. 252—254° (разл., из CH_3COOH), метилированного $(CH_3)_2SO_4$ в метиловый эфир, т. пл. 153—154° (из CH_3OH). В тех же условиях, но при 70° из **Iб** и **II**, **III** или **IV** получают 2-бензилиден-(выход 50%, т. пл. 145—146°), 2-*n*-метоксибензилиден-(выход 60%, т. пл. 134—135° или 2-(3,4-диметоксибензилиден) (выход 70%, т. пл. 185—186°)-6-метоксикумараноны-3. Смесь 1 моля **Iа**, 10 ч. спирта, 1,5 моля **II**, или **IV** и 0,35 моля спирт. р-ра NaOH встряхивают 3 часа, на следующий день разбавляют водой и извлекают эфиром 3-окси-(выход 20%, т. пл. 182—183°)(из CH_3OH) или 3′,4′-диметокси-3-окси-(выход

3%, т. пл. 157—158°)(из CH_3OH)-флаваноны. В аналогичных условиях из **Iа** и **III** получают 2-*п*-метоксибензилиденкумаранон-3, выход 11%, т. пл. 138—139°, а из **Iв** и **II** или **III**— 2-бензилиден-(выход 40%, т. пл 119° (из CH_3OH) или 2-*п*-метоксибензилиден-(выход 30%, т. пл. 152—153°(из CH_3OH))-5-метилкумараноны-3. При р-ции **Iв** с **V** или **VI** при избытке NaOH, но без охлаждения также получены соответственно 2-*о*-метокси-[выход 3%, т. пл. 187—188° (из водн. сп.)] и 2-(2,4-диметоксибензилиден)-(выход незначительный, т. пл. 192—193°)-5-метилкумараноны-3. Все в-ва, т-ры плавления которых указаны без р-рителя, кристаллизованы из спирта. Д. В.

54442. **Перегруппировка 2′-метоксифлавонов при деметилировании. Часть II. Продолжение исследований и определение строения лотофлавина.** **Допорто, Галлагер, Гауан, Хьюз, Филбин, Суэйн, Уилер** (Rearrangement in the demethylation of 2′-methoxyflavones. Part II. Further experiments and the determination of the composition of lotoflavin. Doporto M. L., Miss, Gallagher K. M., Gowan J. E., Miss, Hughes A. C., Philbin E. M., Swain T., Wheeler T. S.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4249—4256 (англ.)

При деметилировании 5,8,2′-триметокси-(**I**) и 2′,3′,6′-триметокси-(**II**) флавонов HJ в результате перегруппировки образуется один и тот же 5,6,2′-триоксифлавон (**III**), строение которого подтверждено встречным синтезом. Этим подтверждается предположение (см. предыдущую часть РЖХим, 1955, 5604) о промежуточном образовании при деметилировании **I** и **II** 2,4,6-триокси-2′-оксидибензоилметана, который замыкается вновь с образованием более устойчивого **III**, 7,2′,4′,6′-тетраметоксифлавон (**IV**) при деметилировании HJ превращается в 5,7,2′,4′-тетраоксифлавон (**V**), образующийся также при нагревании с HJ 2,4-диметоксибензоил-(2,4,6-триметоксибензоил)-метана (**VI**), ошибочно описанного (см. РЖХим, 1955, 7461) как 2,4-диметоксибензоил-(2-окси-4,6-диметоксибензоил)-метан (**VII**). При деметилировании 7-метокси-, или 5,8-диметоксифлавонов кипячением 1 час. с HJ (*d* 1,7) в $(CH_3CO)_2O$ или (1,5 часа) с 70%-ным р-ром H_2SO_4, или (6 час.) с $C_5H_5N \cdot HCl$ или $C_5H_5N \cdot H_2SO_4$, или (0,75 часа) с $AlCl_3$, или $AlBr_3$ в C_6H_6, или (2 мин.) в $AlCl_3$-NaCl образуются 7-окси- или 5,8-диоксифлавоны; в одном случае при кипячении 5,8-диметоксиизомера с пиридином и HCl был получен 5,6-изомер. 5,6-Диметоксифлавон в этих условиях деметилирован в 5,6-диоксифлавон. Хроматографич. и спектрографич. исследованием лотофлавина (**VIII**), которому приписано строение **V** (см. Dunstan, Henry, Phil. Trans, 1901, **194B**, 515), и продуктов его сплавления с KOH, сравнением **VIII** с **V**, полученным синтетич. путем, и сравнением ацетата **VIII** с ацетатом кверцетина показано, что **VIII** является смесью кверцетина с 1—2% кемферола. Для сравнения с **VIII** синтезированы 5-окси-3,7,3′-триметокси-(**IX**) и 5,7,3′,5′-тетраокси-(**X**) флавоны. **I** синтезирован из 2-окси-3,6-диметоксиацетофенона, ацилированного в присутствии пиридина и HCl в 2-*о*-анизоилокси-3,6-диметоксиацетофенон, т. пл. 90°, который встряхиванием 3 часа с 1,5 моля KOH в пиридине превращен в *о*-анизоил-3,6-диметоксисалицилоилметан, выход 70% т. пл. 84—86° (из CH_3OH), циклизованный кипячением (3 мин.) с CH_3COOH, содержащей HCl в **I**, т. пл. 200—201°. При кипячении (1 час) **I** с 5-кратным кол-вом $AlCl_3$ в C_6H_6 образуется нормальный продукт деметилирования: 5,8,2′-триоксифлавон, т. пл. ~316° (триацетат, т. пл. 189—190°), метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в **I**. Для получения **II** смесь 3,5 *г* метилового эфира О-бензилсалициловой к-ты и 2 *г* 2,3,6-триметоксиацетофенона кипячением 45 мин. с 0,4 *г* Na в 20 *мл* ксилола превращена в О-бензилсалицилоил-2,3,6-триметоксибензоилметан, выход 1,5 *г*, т. пл. 100—101° (из CH_3OH), 1 *г* которого нагреванием 1 час при 100° с 5 *мл* HCl и 10 *мл* CH_3COOH превращен в **II**, выход 0,25 *г*, т. пл. 158—159° (из CH_3OH), деметилированный $AlCl_3$ (см. выше) в 2′,3′,6′-триоксифлавон, т. пл. >340°, из которого $(CH_3)_2SO_4$ регенерирован **II**. **III** синтезирован аналогично из 2-*о*-анизоил-5,6-диметоксиацетофенона, т. пл. 76° (из лигр.), превращенного нагреванием 15 мин. и последующим встряхиванием 24 часа с пиридином и KOH в *о*-анизоил-5,6-диметоксисалицилоилметан, т. пл. 59—61° (из CH_3OH), циклизованный нагреванием (4 часа, 100°) с CH_3COOH и CH_3COONa в 5,6,2′-триметоксифлавон (**IIIа**), т. пл. 124—125° (из CH_3OH), деметилированный $AlCl_3$ в **III**, т. пл. 274—278° (разл.); триацетат, т. пл. 144—146°. **III** также метилирован $(CH_3)_2SO_4$ в **IIIа**. Для получения **IV**, метиловый эфир 2-бензоилокси-4-метоксибензойной к-ты, т. пл. 64° (из CH_3OH), нагреванием 2 часа с 2,4,6-триметоксиацетофеноном и Na превращен в *о*-бензил-4-метоксисалицилоил-(2,4,6-триметоксибензоил)-метан, т. пл. 141° (из CH_3OH), дебензилированный и циклизованный в 7,2′,4′,6′-тетраметоксифлавон, т. пл. 197°, деметилированный $AlCl_3$ в **IV**, т. пл. 303—304° (разл.; из водн. CH_3COOH или этилацетата); тетраацетат, т. пл. 136—137° (из лигр.). **V**, т. пл. 179—180°, синтезирован циклизацией (см. **I**) **VII** и деметилирован $AlCl_3$ в 5,7,2′,4′-тетраоксифлавон, т. пл. 334—336°; тетраацетат, т. пл. 159°. **VII**, т. пл. 120—121°, получен тремя способами: конденсацией метилового эфира (**XIа**) 2,4-диметоксибензойной к-ты (**XI**) и 2-окси-4,6-диметоксиацетофенона (**XII**) по Клайзену (см. **II**) или при 150° в присутствии Na, или нагреванием (4 часа, 170°) в атмосфере N_2 смеси 30 *г* ангидрида **XI**, 3 *г* **XII** и 12 *мл* $N(C_2H_5)_3$, последующим кипячением с р-ром 23 *г* KOH в 35 *л* воды и насыщением р-ра CO_2. Если конденсация 2,5 *г* **XIа** и 1,7 *г* **XII** проводится (150°, 2 часа) в присутствии 0,3 *г* Na и 0,3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, то образуется **VI**, выход 0,15 *г*, т. пл. 153°. Частичным метилированием 5,7-диокси-3,3′-диметоксифлавона, т. пл. 240°; диацетат, т. пл. 143°, $(CH_3)_2SO_4$ синтезирован **IX**, т. пл. 99—101°; ацетат, т. пл. 164—165°, превращенный в 3,5,7,3′-тетраацетат, т. пл. 180—182°. **X** получен (см. **I**) из 2-(3,5-диметоксибензоилокси)-4,6-диметоксиацетофенона, т. пл. 136-137°, превращенного р-цией с пиридином и KOH (4 часа, 60°) в 3,5-диметоксибензоил-(2-окси-4,6-диметоксибензоил)-метан, т. пл. 139—140°, циклизованный в 5,7,3′,5′-тетраметоксифлавон, т. пл. 201—202°, и деметилированный нагреванием (2 часа, 170°) с HJ и фенолом в **X**, т. пл. >330° (из CH_3COOH); тетраацетат, т. пл. 198—200°. 0,5 *г* **I**, 12 *мл* р-ра HJ (*d* 1,7) и 6 *мл* фенола нагревают 2 часа при 160—170°, выливают в насыщ р-р $NaHCO_3$ и получают **III**, т. пл. 279° (разл.). Смесь **II** с р-ром HJ и $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1,5 часа и получают **III**. Смесь **IV** с р-ром HJ и фенолом нагревают 2 часа при 160° в атмосфере CO_2, или смесь **VI** и р-ра HJ (*d* 1,94) кипятят 4 часа и получают **V**; тетраацетат, т. пл. 159°. Д. В.

54443. **Исследования в области дезоксибензоинов. Сообщение 2. γ-Дезоксибензоины.** **Либерман, Муайё** (Recherches dans le domaine des désoxybenzoines. 2e mémoire. Sur les γ-désoxybenzoines. Libermann David, Moyeux Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 166—173 (франц.)

Исследованы продукты конденсации цианистого бензила (**I**) или хлорангидридов *п*-хлор-(**IIа**), *п*-бром-(**IIб**) или *п*-иод-(**IIв**) фенилуксусных к-т с резорцином (**III**) и 4-циклогексилрезорцином (**IIIа**) в присутствии $ZnCl_2$ или $AlCl_3$. Во всех случаях, наряду с 2,4-диоксидезоксибензоинами или β-изомерами, получены в незначительных кол-вах соответствующие 2,6-диокси-, или γ-изомеры. Так при конденсации **I** или **IIIа** в присутст-

вии $ZnCl_2$ получены 2,4-диокси-(**IVа**) и 2,6-диокси-(**IVб**) 5-циклогексилдезоксибензоины. **IVа** при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa циклизуется в 2-метил-7-ацетокси-6-циклогексилизофлавон (**V**); в аналогичных условиях **IVб** только ацетилируется в триацетоксициклогексилдезоксибензоин, т. пл. 165° (из сп.), гидролизующийся кипящим 10%-ным р-ром NaOH в α-ацетил-2,6-диокси-5-циклогексилдезоксибензоин, т. пл. 142°. Показано, что продукт конденсации по Фриделю-Крафтсу **III** с CH_3COCl (**VI**, т. пл. 115°), считавшийся чистым 2,4-диоксидезоксибензоином (**VIIа**), также содержит некоторое кол-во γ-изомера (**VIIб**), т. пл. 177°, выделенного из маточных р-ров после кристаллизации **VIIа**. Чистый **VIIа**, т. пл. 118°; оксим, т. пл. 240°, получается фракционной разгонкой **VI** в вакууме. Присутствие в **VI** γ-изомера подтверждается также тем, что при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa, сверх ожидаемого 2-метил-7-ацетоксиизофлавона (выход 65%, т. пл. 165° (из сп.), образуется триацетоксидезоксибензоин, т. пл. 210° (из сп.). При р-ции **VII** с диэтиламинохлорэтаном (**VIII**) в присутствии C_2H_5ONa образуются 2,4-*бис*-(β-диэтиламиноэтокси)-дезоксибензоин (**IX**) и четвертичное основание (**X**), частично разлагающееся в условиях р-ции на 2-окси-6-винилоксидезоксибензоин (**XI**) и тетраэтилэтилендиамин (**XII**).

$$2{=}N(C_2H_5)_2CH_2CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_2CH_2O{=}6{=}OHC_6H_3COCH_2C_6H_5;\ OH^-\quad \mathbf{X}$$

XI гидрируется над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH в дигидропроизводное (**XIа**), т. пл. 82° (из бзл.); оксим, т. пл. 178°; бромируется в CH_3COOH в дибромпроизводное, т. пл. 147° (из сп.); окисляется в пиридиновом р-ре водн. р-ром $KMnO_4$ в *транс*-2,5-диокси-2-оксиметилизофлаванон, т. пл. 111° (из воды), и 2,5-диоксиизофлаванонкарбоновую-2 к-ту; моногидрат, т. пл. 205° (разл., из сп.); метилируется $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоновом р-ре в присутствии K_2CO_3 в монометиловый эфир (**XIб**). т. пл. 73° (из бзл.), оксим. т. пл. 143° (из сп.); при нагревании **XI** с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa получен 2-метил-5-винилоксиизофлавон, т. пл. 173° (из сп.); в тех же условиях из **XIа** образуется 2-метил-5-этоксиизофлавон, т. пл. 179—180° (из сп.); при нагревании 10 *г* **XIа** или **XIб** (1 час, 100°) с 4,7 *г* J_2 в 20 *мл* пиридина получена с 40%-ным выходом *о'*-этокси-*о*-метоксибензойная к-та, т. пл. 128° (из бзл.); при нагревании (1 час, 160°) 2 *г* **XI** с 3 *г* $AlCl_3$ получен **VIIб**. Продукты конденсации **IIа-в** с **III** также состоят из 4-хлор-(**XIIIа**), 4-бром-(**XIIб**) или 4-иод-(**XIIIв**)-2,4-диоксидезоксибензоинов с незначительной примесью соответствующих γ-изомеров. При р-ции этих продуктов с **VIII** образуются в-ва, аналогичные **IX—XII**. Нагреванием 4-этокси-2-оксидезоксибензоина, т. пл. 86°, с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa получен 2-метил-7-этоксиизофлавон, т. пл. 136°. **IIIа** (т. пл. 124—125°) синтезирован конденсацией **III** с циклогексанолом в присутствии H_3PO_4. В охлаждаемую смесь 6,5 *г* **IIIа**, 3,5 *г* **I**, 3 *г* $ZnCl_2$ и 60 *мл* эфира пропускают в течение 5 час. HCl, вымораживают 48 час., образующееся твердое в-во кипятят 1 час с разб. р-ром NH_4OH и получают **IVа**, т. пл. 133° (из бзл. и лигр.); из жидкой части продукта получают **IVб**, т. пл. 221° (из сп.). 1 *г* **IVа**, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *г* CH_3COONa нагревают 8 час. при 170—180° и выделяют **V**, т. пл. 131—132° (из сп.). К охлаждаемому р-ру C_2H_5OH (из 15,1 *г* Na и 0,3 *л* спирта) добавляют 74,8 *г* **VI**, затем 89 *г* **VIII**, кипятят 4 часа, оставляют на ночь, отделяют осадок, отгоняют спирт, к остатку приливают 0,3 *л* воды, подкисляют конц. HCl до pH 2—3 и извлекают эфиром **XI**, выход 5 *г*, т. пл. 85° (из сп.); оксим, т. пл. 173° (из сп.); фенилуретановое производное, т. пл. 130° (из бзл.); р-р подщелачивают конц. р-ром NaOH, извлекают 450 *мл* эфира и из нижнего слоя выделяют **X**, выход 10 *г*; эфир. р-р перегоняют и получают **XII**, выход 3 *г*, т. кип. 173—177°, дихлоргидрат, т. пл. 190°; в остатке **IX**, выход 81 *г*, т. кип. 192—193°/0,2 *мм*; диоксалат, т. пл. 151°. К 80 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют последовательно при охлаждении 30 *г* **IIа**, 17 *г* **III** и 30 *г* $AlCl_3$, нагревают при 40—50° и выделяют **XIIIа**, выход 26 *г*, т. пл. 156°. Смесь 70 *г* *п*-бромацетофенона, 18 *г* S и 42 *мл* морфолина кипятят 8 час., сливают жидкость, добавляют 42 *г* NaOH, 42 *мл* воды и 420 *мл* 70%-ного спирта, кипятят 8 час., приливают 0,4 *л* воды и получают *п*-бромфенилуксусную к-ту, выход 35 *г*, т. пл. 114° (из воды). Из 22 *г* **IIб**, 10,5 *г* **III** и 20 *г* $AlCl_3$ в 70 *мл* $C_6H_5NO_2$ получают **XIIIб**, выход 15,5 *г*, т. пл. 176° (из бзл.). Аналогично получают **XIIIв**, т. пл. 186° (из бзл.). Предыдущее сообщение см. Lebermann D., Moveux M., Bull. Soc. Chem., 1952, **19**, 50. Д. В.

54444. Получение фурано-(3',2',6,7)-флавона. **Паванарам, Рамачандра-Рау** (Synthesis of furano-(3' : 2' : 6 : 7)-flavone. Pavanaram S. K., Ramachandra Row L.), Current Sci., 1955, **24**, № 9, 301—302 (англ.)

В ходе синтеза фуранопиронов получен фурано-(3',2',6,7)-флавон (**I**). Бензоат 5-ацетил-6-оксикумарана (**II**), т. пл. 113—114°, нагревают 4 часа при 35—40° в присутствии C_5H_5N и KOH и получают дикетон (**III**), т. пл. 110—111° (из бзл.-петр. эф.). Кипячением в лед. CH_3COOH с небольшим кол-вом конц. HCl **III** переводят в дигидрофурано-(3',2',6,7)-флавон (**IV**), т. пл. 202—203° (из сп.), а дегидрированием **IV** (кипячение в $(C_6H_5)_2O$ с 30%-ным Pd/C) получают **I**, т. пл. 168—169° (из сп.). Р. Ж.

I

II $R{=}COC_6H_5$; $R'{=}CH_3$

III $R{=}H$; $R'{=}CH_2COC_6H_5$

54445. Алкилирование производных 5-нитро-1,3-диоксана. **Экштейн З., Урбанский Т.**, Бюл. Польской АН, 1955, отд. 3, **3**, № 3, 483—485

Взаимодействие Na-соли 2-фенил-5-нитро-1,3-диоксана и 2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксана или их 5-оксиметилпроизводных (**I**) с *п*-$NO_2C_6H_4CH_2Cl$ в среде абс. CH_3OH (**I** — в присутствии KOH) приводит соответственно к 2-фенил-(**II**) и 2,2-диметил-5-нитро-5-*п*-нитробензил-1,3-диоксану (**III**) (т. пл. 197—198°), причем **II** выделен в виде двух, повидимому, стереоизомеров (**IIа**, т. пл. 117—118°, и **IIб**, т. пл. 183—184°). При гидролизе **IIа, б** и **III** образуется 2-нитро-2-(*п*-нитробензил)-пропандиол-1,3 (**IV**) (т. пл. 86—87°; диацетат, т. пл. 93—94,5°; ди-(*п*-нитробензоат), т. пл. 187—188°). Взаимодействие **IV** с ацетоном и C_6H_5CHO приводит соответственно к **III** и **IIб**. При взаимодействии 1 моля **IV** с 1 молем $C_6H_5CH_2NH_2$ и 2 молями CH_2O в спирт. р-ре (60—75°) образуется 5-нитро-5-(*п*-нитробензил)-3-бензилтетрагидро-1,3-оксазин (**V**), (выход 80%, т. пл. 138,5—139°), гидролиз которого действием спирт. р-ра HCl приводит к хлоргидрату (т. пл. 152—153°) 2-нитро-2-(*п*-нитробензил) 3-(N-бензил)-пропаноламина (**VI**) (т. пл. 112—113°). **VI**$+CH_2O \rightarrow$**V**. В. З.

54446. О реакции 5-нитро-1-3-диоксана с диазосоединениями и о синтезе арилнитродиола. **Экштейн З., Урбанский Т.**, Бюл. Польской АН, 1955, отд. 3, **3**, № 8, 429—432 (русск.); Bull. Acad. polon. sci., 1955, cl. 3, **3**, № 8, 433—436 (англ.)

Взаимодействие производных 5-нитро- и 5-оксиметил-1,3-диоксана с ароматич. диазосоединениями в присутствии KOH (pH 7,5—8,5) приводит к азосоединениям (**I**), причем некоторые **I** удалось разделить на два (повидимому, *цис-* и *транс-*) изомера (**а**, **б**). При гидролизе **I** действием спирт. р-ра HCl образуется соответствующий альдегид или кетон и неописанные ранее арилазонитродиолы $RN{=}NC(NO_2)(CH_2OH)_2$ (**II**), причем из обоих изомеров **I** образуются идентичные **II** (приведены величины $\lambda_{мин}$, ε и кривые УФ-спектров). Взаимодействие **II** с C_6H_5CHO приводит к 5-нитро-5-

арилазо-2-фенил-1,3-диоксану. При нагревании II (R = $= C_6H_5$, получено с выходом 82%, т. пл. 97—99° (разл.)) с водн. р-ром KOH образуется фенилгидразон ω-нитрогликолевого альдегида. Найдено, что II обладают фунгицидным действием in vitro по отношению к *Fusarium culmorum*, *Alternaria solani* и *Rhizoctonia solani*: **II** (R=n-ClC_6H_4, т. пл. 97—98° (разл.), получен с выходом 72%) в конц-ии 0,01%, **II** (R =C_6H_5) и **II** (R = n-$CH_3C_6H_4$, т. пл. 95—97° (разл.), получен с выходом 65,6%) в конц-ии 0,1%. Синтезированы следующие **I** (перечисляются R, R′, R″, R‴ выход в %, т. пл. в °C): H, H, C_6H_5, C_6H_5, 59,1, 107—108,5; H, H, C_6H_5, n-ClC_6H_4, **a**, 21,6, 111,5—113, **б**, 7,2, 165—167 (разл.); H, H, C_6H_5, n-$NO_2C_6H_4$, 27,8, 146—148 (разл.); H, H, C_6H_5, n-$CH_3C_6H_4$, 58,2, 125,5—127; H, H, C_6H_5, β-$C_{10}H_7$, **a**, 18,2, 126,5—128, **б**, 5,6, 182—183 (разл.); CH_3, H, C_6H_5, C_6H_5, 49,9, 145—146; CH_3, H, C_6H_5, n-ClC_6H_4, 66,4, 155,5—156,5; CH_3, H, C_6H_5, n-$NO_2C_6H_4$, 52,4, 186—187 (разл.); CH_3, H, C_6H_5, n-$CH_3C_6H_4$, 21,1, 141—142; CH_3, H, C_6H_5, β-$C_{10}H_7$, 31,9, 142—143; CH_3, H, n-ClC_6H_4, n-$NO_2C_6H_4$, 28, 187—188 (разл.); C_3H_7, H, C_6H_5, n-$NO_2C_6H_4$, 63,4, 137—138,5; $(CH_3)_2CHCH_2$, H, C_6H_5, n-$NO_2C_6H_4$, 18,5, 127,5—128,5; CH_3, CH_3, CH_3, C_6H_5, 20,5, 99—100,5; CH_3, CH_3, CH_3, n-ClC_6H_4, 38,1, 138,5—140; CH_3, CH_3, CH_3, n-$NO_2C_6H_4$, **a**, 11,7, 120—121, **б**, 29,6, 163—164; CH_3, CH_3, CH_3, β-$C_{10}H_7$, 21, 112—114; H, CH_3, CH_3, C_6H_5, 86,8, 94—95; H, CH_3, CH_3, n-ClC_6H_4, 91,8, 142—143,5 (разл.); H, CH_3, CH_3, n-$NO_2C_6H_4$, 72,5, 173—174 (разл.); H, CH_3, CH_3, n-$CH_3C_6H_4$, 91,2, 124,5—126; H, CH_3, CH_3, β-$C_{10}H_7$, 86,4, 133—134; H, CH_3, CH_3, $C_6H_4SC_6H_4NO_2$-n, 73,5, 168—169 (разл.); следующие **II** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C (разл.)): n-$NO_2C_6H_4$, 73,6, 114—116; β-$C_{10}H_7$, 68,9, 107—108. В. З.

54447. Исследования в области химии гетероциклов. XXIX. Биароматические соединения в ряду тиофена. II. Синтез соединений типа дифенила, содержащих тиофеновый цикл. Джин, Норд (Studies on the chemistry of heterocyclics. XXIX. Biaromatics in the thiophene series. II. The synthesis of biphenyl type compounds containing the thiophene ring. **Jean George N., Nord F. F.**), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1363—1369 (англ.)

Самоконденсацией по Ульману метилового эфира 4-иод-2,5-диметилтиофенкарбоновой-3 к-ты (**I**), 4-иод-3,5-динитро-2-метил-(**II**), 3,5-динитро-2-хлор-(**III**), 4-нитро-5-хлор-2-ацетил-(**IV**) тиофенов, или метилового эфира 4-нитро-5-хлортиофенкарбоновой-2 к-ты (**V**) синтезированы соответственно 2,2′,5,5′-тетраметил-4,4′-дикарбметокси-(**VIa**), 2,2′,4,4′-тетранитро-5,5′-диметил-(**VIб**)-3,3′-дитиенилы и 3,3′,5,5′-тетранитро-(**VIIa**), 3,3′-динитро-5,5′-диацетил-(**VIIб**) и 3,3′-динитро-5,5′-дикарбметокси-(**VIIв**)-2,2′-дитиенилы соответственно. Конденсацией **I** и 3-нитро-2-иодтолуола (**VIII**) получена 2,5-диметил-4-(6-метил-2-нитрофенил)-тиофенкарбоновая-3 к-та (**IX**), превращенная действием CH_2N_2 в метиловый эфир, выход 40%, т. пл. 58—59° (из водн. сп.), и амид (**IXa**). Для получения **I** ацетонилацетон (**X**) действием P_2S_5 превращен с 85%-ным выходом в 2,5-диметилтиофен (**XI**), ацетилированный $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 85%-ной H_3PO_4 в 2,5-диметил-3-ацетилтиофен, окисленный гипохлоритом в 2,5-диметилтиофенкарбоновую-3 к-ту, метиловый эфир которой (**XII**), т. кип. 97°/4 *мм*, n_D^{27} 1,5238, иодирован в присутствии $(CH_3COO)_2Hg$ в **I**. **II** получен иодированием 2-метилтиофена (**XIII**) в 3,4,5-трииодпроизводное (**XIV**,) нитрованное дымящей HNO_3 во **II**. **III**, выход 41%, т. пл. 120—121°, синтезирован нитрованием 2-хлортиофена; **IV**, выход 78%, т. пл. 84—86,5° и **V**, выход 53%, т. пл. 84,5—86° (из CH_3OH) — нитрованием при 0—5° 5-хлор-2-ацетилтиофена или метилового эфира 5-хлортиофенкарбоновой-2 к-ты в сернокислом р-ре. **VIII** получен с 72%-ным выходом диазотированием 3-нитро-*о*-толуидина в разб. H_2SO_4 при 0—5° и заменой диазогруппы на иод. Смесь 2,5 моля **X** и 1 моля P_2S_5 нагревают на голом огне и затем на масляной бане 1,5 часа, перегоняют и получают **XI**, выход 87%, т. кип. 136—136,5°. К 0,1 моля **XII**, 32 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 0,3 *л* CH_3COOH постепенно добавляют при 95° 26 *г* J_2, нагревают 1 час при 100°, разбавляют водой, извлекают эфиром и получают **I**, выход 60%, т. кип. 155—156°/8,5 *мм*, т. пл. 33,5—34,5° (из сп.). Аналогично из 0,102 моля **XIII**, 0,3 моля $(CH_3COO)_2Hg$, 0,5 *л* CH_3COOH и 0,307 моля J_2 получают **XIV**, выход 82%, т. пл. 98—100° (из водн. сп.). К 33 *мл* HNO_3 (d 1,5) постепенно добавляют при 0° 0,019 моля **XIV**, смесь выливают в воду, 3,1 *г* продукта, т. пл. 122—124° (из водн. сп.) размешивают 30 мин. при 0° со смесью 19 *мл* конц. HNO_3 и 28 *мл* конц. H_2SO_4 и получают **II**, выход 60%, т. пл. 139—140° (из водн. сп.). К 0,01 моля **I** добавляют (25 мин., 230—235°) 0,045 моля порошка Cu, смесь нагревают 15 мин. при 260° и извлекают эфиром **VIa**, выход 35%, т. пл. 50,5—51,5° (из сп.). Аналогично из 0,003 моля **II** и 0,86 *г* Cu (25 мин., 148—153° и 15 мин., 155°) получают **VIб**, выход 29%, т. пл. 185—186° (из сп.); из 0,01 моля **III** и 0,04 Cu (20 мин. 210—215°, 10 мин. 220°) получают **VIIa**, выход 43%, т. возг. 200—210°/3 *мм*, т. пл. 194,5—196°; из 0,00681 моля **IV** и 1,73 *г* Cu (30 мин., 200—205°, 15 мин., 215°) — **VIIб**, выход 39%, т. пл. 128,5° (из водн. CH_3COOH); из 0,01535 моля **V** и 3,9 *г* Cu (35 мин., 205—210°, 15 мин., 225°) — **VIIв**, выход 53%, т. пл. 168—169,5° (из водн. CH_3COOH); из смеси 0,018 моля **I** и 0,015 моля **VIII** и 7,62 *г* Cu (50 мин., 225—235°, 15 мин., 250°) получают эфир, который гидролизуют кипячением (4 часа) с 20 *мл* 10%-ного р-ра KOH, подкисляют и извлекают горячим бензолом **IX**, выход 30%, т. пл. 211—212° (из водн. сп.). Смесь 50 *мл* $CHCl_3$, 1,3 *мл* $SOCl_2$ и 0,00086 моля **IX** кипятят 3 часа, выливают в р-р 0,75 *г* NaOH в 18 *мл* р-ра NH_3 и из органич. слоя получают **IXa**, выход 80%, т. пл. 177—178° (из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 42997. Д. В.

54448. 3-замещенные тиофены. IX. 3-тиеноны и 5-(3-тиенил)-гидантоины. Кампейн, Томас (3-substituted thiophenes. IX. 3-thienones and 5-(3-thienyl)-hydantoins. **Campaigne E., Thomas Landon H.**), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5365—5369 (англ.)

Ввиду эффективности некоторых 5-фенилгидантоинов в качестве противосудорожных средств синтезирован ряд их 3-тиенильных аналогов, 5-(3-тиенил)-гидантоинов (**Ia—o**), оказавшихся, в общем, столь же активными, но менее токсичными, а также значительно более активными и гораздо менее токсичными, чем 2-тиенил-изомеры (приведены колич. данные).

$$3\text{-}C_4H_3S{-}\overline{C(R)N(R')CON(R^2)CO}$$

Ia—e R¹, R²=H, при этом: R=CH_3 (**Ia**), C_2H_5 (**Iб**), $н$-C_3H_7 (**Iв**), $н$-C_4H_9 (**Iг**), C_6H_5 (**Iд**), 2-C_4H_3S (**Ie**). В **Iж—м** R, R²=H, R¹=C_2H_5 (**Iж**), $н$-C_3H_7 (**Iз**), *изо*-C_3H_7 (**Iи**), $н$-C_4H_9 (**Iк**), $C_6H_5CH_2$ (**Iл**), $CH_2CH{=}CH_2$ (**Iм**); **Iн** R=C_2H_5, R¹=H, R²=CH_3; **Io**, R=H, R¹=$н$-C_3H_7, R²=CH_3

Ia-e получают из 3-тиенонов р-цией с KCN и $(NH_4)_2CO_3$, **Iж—м** — из 3-тенальдегида (**II**), алкиламинов, HCN и KCNO (ср. Long L.M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 669), **Iн, o** — по ранее описанному методу (Siemonsen L., Lieb. Ann., 1904, **333**, 113). Разработана методика получения 3-тиенонов р-цией 3-теноилхлорида (**III**) с R_2Cd (**IV**). К C_6H_5MgBr (из 0,3 моля C_6H_5Br) прибавляют 0,066 моля 3-тенонитрила в 50 *мл* эфира со скоростью, обеспечивающей легкое кипение. Кипятят

4 часа, оставлют на 12 час. и выделяют 3-бензтиенон (V), выход 56%, т. кип. 129—130°/3 *мм*, т. пл. 63—64° (из CH_3OH). Выход V, полученного из III и IV ($R = C_6H_5$) 67%; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) V, т. пл. 211—211,5° (из хлф.). 3-(2-теноо)-тиенон (VI) получен по видоизмененной методике для 2-ацетотиенона (Синтезы. органич. препаратов, М., Изд.-во ин. лит., 1949, сб. 2, 76) с выходом 63%, т. кип. 133—136°/2 *мм*, т. пл. 63° (из гексана); ДНФГ, т. пл. 221—222° (из хлф.). Из эфирного р-ра IV ($R = C_2H_5$), полученного из C_2H_5MgBr (0,412 моля Mg) и безводн. $CdCl_2$ (0,22 моля), отгоняют эфир, прибавляют 125 *мл* C_6H_6 (без тиофена), отгоняют 25—50 *мл* дистиллата, приливают еще 375 *мл* C_6H_6, нагревают до кипения и вносят 0,137 моля III в 100 *мл* C_6H_6, поддерживая р-р при кипении. Кипятят 8 час. и оставляют на 12 час. Выход 3-пропанотиенона (VII, 66%, т. кип. 72—74°/4 *мм*, n_D^{18} 1,5471, d_{20}^{20} 1,1187, т. пл. ДНФГ 214—215°, семикарбазона (СК) 186—187°, тиосемикарбазона 154—154,5°. Аналогично VII получены 3-(*н*-бутано)-тиенон (VIII), выход 62%, т. кип. 80—83°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5268, d_{20}^{20} 1,1433, т. пл. ДНФГ 166—166,5°, СК 170—171°, и 3-(*н*-пентано)-тиенон (IX), выход 56%, т. кип. 80—81°/2 *мм*, n_D^{23} 1,5258, d_{20}^{20} 1,0968, т. пл. ДНФГ 164—165°, СК, 133—133,5°. Нагревают в автоклаве 16 час. при 110 ± 2° р-р 0,05 моля VII в 100 *мл* 60%-ного спирта с 0,15 моля KCN и 0,20 моля $(NH_4)_2CO_3$. Массу растворяют в 250 *мл* воды и подкисляют (HCN). Выделившийся Iб очищают переосаждением из щел. р-ра, выход 64%, т. пл. 179—180° (из разб. CH_3COOH). Аналогично превращают 3-ацетотиенон в Iа с выходом 40%, т. пл. 152—153°, и VIII — в Iв, выход 38%, т. пл. 214—215°. Для получения Iд нагревают 105—110 час. при 110° (в запаянной трубке) 0,05 моля V в 60 *мл* спирта с 0,15 моля KCN и 0,20 моля $(NH_4)_2CO_3$ в40 *мл* воды. Обработка реакционной массы—как для Iб. Выход Iд 92%, т. пл. 254—254,5°. Аналогично из VI синтезируют Iе (нагревание 90 час., экстракция реакционной смеси эфиром для удаления примесей) с выходом 74% (на прореагировавший VI), т. пл. 222,5—223°, и IX переводят в Iг с выходом 34%, прит.пл.247—247,5°. Для синтеза Iз охлажд. до 0° р-р N-(3-тенилиден)-пропиламина, полученного прибавлением (15 мин.) 0,107 моля *н*-$C_3H_7NH_2$ к 0,1 моля II в 10 *мл* воды с последующим размешиванием (1 час), быстро прибавляют к р-ру (с т-рой 0°) HCN (из 0,12 моля KCN + 42 *мл* 80%-ной CH_3COOH), охлаждают до —5° и быстро вносят 0,11 моля KCNO. Размешивают 1 час при 0° и подкисляют 33 *мл* конц. HCl (по каплям) при т-ре <+15°. Размешивают 0,5 часа, нагревают ~100°, 30 мин. и выливают на 100 *г* льда. Выход Iз 66%, т. пл. 120—121° (переосаждение из щел. р-ра; из разб. CH_3COOH). Так же получают Iж и Iн—м. В случае Iж на 0,1 моля II применяют 0,21 моля $C_2H_5NH_2$ (в виде 33%-ного водн. р-ра). Выходы (в %) и т. пл. (°С): Iж, 51, 159—160; Iи, 17, 128—129; Iк, 23, 99—100; Iл, 24, 221—222; Iм, 44, 140—141. Кипятят 4 часа р-р Iб, KOH и CH_3J (по 0,02 моля) в 50 *мл* CH_3OH, упаривают и остаток экстрагируют горячим CH_3OH, выход Iн 30%, т. пл. 112—113° (из разб. CH_3COOH). Аналогично получают Iо (кипячение 2 часа), выход 100%, т. пл. 82—83° (из CH_3OH и гексана). Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 34476. А. Т.

54449. 3-замещенные тиофены. X. Производные барбитуровой кислоты. Кампейн, Патрик (3-Substituted thiophenes. X. Barbituric acid. derivatives. Campaigne E., Patrick Rober L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5425—5427 (англ.)

Синтезировано несколько 3-тиенил- и 3-тенилзамещ. барбитуровых RR′CCONHCONHCO (I) и тиобарбитуровых к-т RR′CCONHCSNHCO (II) для сравнения их физиологич. действия с действием 2-тиенильных (или 2-тенильных) и фенильных аналогов. Синтез I и II осуществлен обычным путем из соответствующих малоновых эфиров $RR'C(COOC_2H_5)_2$ (III) и мочевины или тиомочевины в присутствии C_2H_5ONa. 3-тенил-I подобны по физиологич. свойствам 2-тенил-I. 5-этил-5-(3-тиенил)-I, в отличие от 2-тиенилизомера, обладает болеутоляющей способностью, не сопровождаемой гипнозом или анальгезией (дозы 100, 140 и 200 *мг/кг*). Синтезированы I (перечислены R, R′, выход в %, т. пл. °С (из воды): 3-тенил, H, 95,207—207,5; 3-тенил, $CH_2CH=CH_2$ (далее C_3H_5), 77, 155,5—156,5; 3-тиенил, C_2H_5, 45, 192—194; 3-тиенил, C_3H_5, 31, 133—134, а также следующие II: 3-тенил, C_2H_5, 57, 170—171;3-тиенил, C_3H_5, 55, 155—155,5. В случае I (R=3-тенил, $R^1=C_2H_5$), кроме безводн. в-ва с т. пл. 162—163° (выход 20%), выделен моногидрат с т. пл. 177—178°, из которого не удается удалить воду. III получены алкилированием диэтиловых эфиров 3-тенилмалоновой к-ты и 3-тиенилмалоновой к-ты (IV). Кипячением (7 час.) 3-тиенилацетонитрила с абс. спиртом + конц. H_2SO_4 получают с выходом 62% этил 3-тиенилацетат (V), т. кип. 107—115°/6 *мм*. Обрабатывают 0,49 моля V $(COOC_2H_5)_2$ и неочищ. диэтил 3-тиенилоксалоацетат декарбонилируют (6 час., при 210°) в IV с выходом 45%. Кипятят 24 часа 0,44 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 0,46 моля 3-тенальдегида, 4 *мл* пиперидина и 1,05 *г* тиофен-3-карбоновой к-ты в 100 *мл* сухого C_6H_6, отгоняя реакционную воду. Выход диэтилового эфира 3-тенальмалоновой к-ты (VI) 51%, т. кип. 179—180°/7 *мм*, n_D^{25} 1,5491. Получены следующие III (перечислены R′, выход в %, т. кип. °С/*мм* (с R = 3-тенил): H, 81, 141—147/4; C_2H_5, 54, 160—164/5; C_3H_5, 73, 155—157/3; с R = 3-тиенил: H, 45, 151—152/2; C_2H_5, 45, 172—174/4; C_3H_5, 50, 158—159/6. При конденсации VI с мочевиной получено яркожелтое в-во, т. пл. 161—162° (из воды), повидимому, не являющееся 5-(3-теналь)-I (по анализу соответствует дигидрату этого в-ва). А. Т.

54450. Индигоидные кубовые красители ряда изатина. Часть VIII. Производные 3-индол-2′-(6′-хлортионафтен)-индиго. Гуха, Чаттерджи (Indigoid vat dyes of the isatinseries. Part VIII. 3-indole-2′-(6′-chloro)-thionaphtheneindigos. Guha Sisir Kumar, Chatterjea Jnanendra Nath), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 8, 551—556 (англ.)

Кипячением 30 мин. эквимолярных кол-в 6-хлор-3-окситионафтена (I) и изатина или 5-хлор-, 5-бром-, 5,7-дибром-, 5-бром-7-нитро-, или 5,7-динитроизатинов в 30—80 *мл* CH_3COOH, содержащей 3—4 *мл* конц. HCl синтезированы с выходами 88—97% 3-индол-, 3-(5-хлориндол)-, 3-(5-броминдол)-,3-(5,7-диброминдол)-, 3-(5-бром-7-нитроиндол)- и 3-(5,7-динитроиндол)-2′-(6-хлортионафтен)-индиго, кристаллизованные из $C_6H_5NO_2$ и плавящиеся >320°. Окислением 1 *г* I 50 *мл* 5%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$ в разб. р-ре NaOH получен 6,6′-дихлортиоиндиго. Полученные в-ва окрашены ярче соответствующих соединений 5-хлор- и 7′-хлортионафтена и равномерно окрашивают хлопок в щел. гидросульфитном кубе при 55—60°. Улучшен метод получения 5-хлорфенил-2-карбокситиогликолевой к-ты (II), являющейся исходным в-вом в синтезе I. К смеси 30 *мл* конц. HCl и 0,3 *л* воды приливают 17,2 *г* антраниловой к-ты в 100 *мл* 4%-ного р-ра NaOH, амин диазотируют при —5° 70 *мл* 10%-ного р-ра $NaNO_2$, полученный р-р приливают к смеси 20 *г* ксантогената K, 40 *г* Na_2CO_3, 0,3 *л* воды и 100 *г* льда, размешивают до повышения т-ры до 28°, приливают р-р 25 *г* NaOH в 50 *мл* воды, на-

гревают 3 часа при 100°, добавляют р-р 20 *г* $CH_2ClCOOH$ нейтрализованный разб. р-ром Na_2CO_3, нагревают 45 мин., подкисляют разб. HCl и получают **II**, выход 64%, т. пл. 216—217° (из воды). К 12 *г* NaOH в 1,2 *мл* воды добавляют 3,8 *г* **II**, нагревают 1 час при 170—180°, извлекают водой, р-р подкисляют и получают **I**, выход 59%, т. пл. 143—145°; смесь 5 *г* **II**, 5 *г* CH_3COONa и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, разбавляют водой, кипятят 30 мин. с 2 н. р-ром NaOH и получают **I**, выход 54%. Часть VII см. РЖХим, 1956, 20431. Д. В.

54451. Синтез индолкарбоновой-7 кислоты. Сингер, Шайв (Synthesis of 7-indolecarboxylic acid. Singer Herbert, Shive William), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5700—5702 (англ.)

К р-ру 90 *г* Na-соли 3-метил-4-аминобензолсульфокислоты в 300 *мл* воды при 50—65° прибавляют 51 *г* $(CH_3CO)_2O$, выдерживают 1 час при 50°, упаривают почти досуха, получают Na-соль 3-метил-4-ацетамидобензолсульфокислоты (**I**), выход 76%. К р-ру 50 *г* **I** в 200 *мл* воды + 180 *мл* конц. HCl при 40—47° прибавляют по каплям р-р 8,4 *г* $NaClO_3$ в 30 *мл* воды, через 2 часа охлаждают, получают 3-метил-4-ацетамидо-5-хлорбензолсульфокислоту (**II**), выход 69%, т. пл. >300° (дигидрат высушен при 130°). 20 *г* **II** + 400 *мл* 20%-ной HCl кипятят 45 мин., получают 3-метил-4-амино-5-хлорбензолсульфокислоту (**III**), выход 74,5%, т. пл. >300° (из воды, моногидрат высушен при 130°). В смесь 25 *г* **III** и 125 *мл* 70%-ной H_2SO_4 при 175° пропускают водяной пар, выдерживают 24 часа при 170°, выливают в воду и, после обычной обработки, получают 2-амино-3-хлортолуол (**IV**), выход 49%, т. кип. 96,9°/10 *мм*, n_D^{25} 1,5755. **IV** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$, получают 2-ацетамидо-3-хлортолуол, т. пл. 163°. Охлажд. до 0° смесь 16,5 *г* **IV**, 12 *г* конц. H_2SO_4 и 93 *мл* воды обрабатывают р-ром 9 *г* $NaNO_2$; полученный р-р медленно приливают к смеси 18,6 *г* закисно-окисного сульфата меди (из $Cu(CH_3COO)_2$ и SO_2 в воде при 85°), 57 *г* $NaNO_2$ и 300 *мл* воды и после 2 час. выдержки при ~20° отгоняют с паром 2-нитро-3-хлортолуол (**V**), выход 61,7%, т. кип. 107—108°/9,5 *мм*, n_D^{25} 1,5382. К смеси сухого C_2H_5OK (из 2 *г* K), 60 *мл* абс. эфира и 7,3 *г* диэтилового эфира щавелевой к-ты прибавляют по каплям 8,6 *г* **V**, кипятят 20 час. и, после обычной обработки осадка, получают 2-нитро-3-хлорфенилпировиноградную к-ту (**VI**), выход 44%, т. пл. 161—162; из эфирного р-ра возвращают 2,2 *г* неочищ. **V**. К суспензии $Fe(OH)_2$ (из 31,2 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 13 *мл* конц. NH_4OH в 114 *мл* воды) прибавляют р-р 4 *г* **VI** в 5%-ном NH_4OH, кипятят 10 мин., осадок тщательно промывают 5%-ным NH_4OH, р-ры подкисляют 6 н. HCl, получают 7-хлориндолкарбоновую-2 к-ту (**VII**), выход 81%, т. пл. 236—238° (из водн. сп.). 0,75 *г* **VII**, 0,67 *г* $Cu_2(CN)_2$, 7,0 *г* хинолина и небольшое кол-во KJ кипятят 12 час., обрабатывают 5 *мл* конц. HCl и льдом, отделяют осадок, р-р извлекают эфиром и, после обычной обработки, получают 7-цианиндол (**VIII**), выход 29%, т. пл. 96° (из воды). 42 *мг* **VIII**, 5 *мл* 10%-ного р-ра KOH в 95%-ном спирте и небольшое кол-во воды кипятят 24 часа, удаляют спирт, подкисляют разб. HCl, после охлаждения получают индолкарбоновую-7 к-ту (**IX**), выход 71%, т. пл. 198—199° (из водн. сп.), R_f (8 ч. *изо*-C_3H_7OH, 1 ч. конц. NH_4OH, 1 ч. воды) 0,61. **IX** не может заменить антраниловую к-ту или индол, необходимые для роста *Lactobacillus arabinosus* 17—5 и *Neurospora*. Все т-ры плавления исправлены. А. Г.

54452. Исследования в области сопряженных систем. LIX. Конденсация γ-винилпиридина с диеновыми углеводородами. Петров А. А., Людвиг В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 51—54

Конденсацией γ-винилпиридина (**I**) с дивинилом (**II**), пипериленом, изопреном, диизопропенилом и циклопентадиеном получены соответственно γ-(циклогексен-3-ил)-пиридин (**III**), γ-(2-метилциклогексен-3-ил)-пиридин (**IV**), γ-(4-метилциклогексен-3-ил)-пиридин (**V**), γ-(3,4-диметилциклогексен-3-ил)-пиридин (**VI**) и γ-(бицикло-[2,2,1]-гептен-2-ил-6)-пиридин (**VII**). На примере **III** изучены некоторые хим. свойства полученных в-в. γ-Оксиэтилпиридин перегоняют с небольшим кол-вом KOH, получают **I**, т. кип. 67—70°/18 *мм*, $n^{18}D$ 1,5478. 10 *г* **I**, 12 *мл* **II** и 50 *мл* ксилола нагревают в запаянной трубке 10 час. при 170°, получают **III**, выход 44%, т. кип. 140—141°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5472, d_4^{20} 1,0211; пикрат, т. пл. 153° (из воды). Аналогично получены (указаны в-во, выход %, т. кип. в °C при 20 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл пикрата в °C): **IV**, 58, 144—145, 1,5394, 1,0020, 141; **V**, 56, 151,5—152, 1,5420, 1,0032, 124; **VI**, 50, 167—168°, 1,5420, 0,9984, 143—144; **VII**, 45, 146—148, 1,5590, 1,0665, 140. **III** нагревают (100°, 2 часа) с небольшим избытком CH_3J, получают иодметилат **III**, т. пл. 85° (из сп.). **III** окисляют $KMnO_4$, получают изоникотиновую к-ту. **III** бромируют в $CHCl_3$, получают γ-(3,4-дибромциклогексил)-пиридин, т. пл. 80,5—81° (из водн. *изо*-C_3H_7OH). 0,2 *г* **III**, 0,45 *г* малеинового ангидрида, 0,3 *г* восстановленного гидразином Pd и 10 *мл* воды, кипятят 5 час.; получают γ-фенилпиридин, т. пл. пикрата 196—197° (из сп.). Аналогично синтезируют γ-(3,4-диметилфенил)-пиридин, т пл. пикрата 184—186°. Сообщение LVII см. РЖХим, 1956, 50743. А. Г.

54453. Изучение фузаровой (5-бутилпиколиновой) кислоты и аналогичных соединений. I. Синтез 3-*втор*-бутилпиридина. Накасима (フザール酸及びその類似化合物に關する研究·第 1 報 · 3-sec-Butylpyridine の合成. 中島辰巳), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 8, 1010—1011 (япон.; рез. англ.)

Синтезирован 3-*втор*-бутилпиридин (**I**) по схеме: β-пиридилцианид (8,5 *г*) + C_2H_5MgBr → β-пропионилпиридин (**II**), выход 4,9 *г*, т. кип. 109—112°/10 *мм*. **II** (4,8 *г*) + CH_3MgJ → β-пиридилметилэтилкарбинол (**III**), выход 2,8 *г*, т. кип. 124—126°/10 *мм*. **III** (2,8 *г*) + HJ + + P (140—150°) → **I**, выход 1,5 *г*, т. кип. 95—97°/15 *мм*. Т. А.

54454. Изучение фузаровой кислоты и аналогичных соединений. II. Синтез 5-бутилпиколиновой кислоты. Накасима (フザール酸及びその類似化合物に關する研究·第2報. 5-Butylpicolinic Acid (Fusaric Acid)の合成. 中島辰巳), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 8, 1012—1013 (япон.; рез. англ.)

Синтезирована 5-бутилпиколиновая (фузаровая) к-та (**I**) по схеме: 2-метил-5-этилпиридин (400 *г*) → 6-метилникотиновая к-та (**II**), выход 103 *г*, т. пл. 209—210° → → метиловый эфир **II**, выход 89 *г*, т. кип. 160°/106 *мм*, т. пл. 38° → амид **II**, выход 64 *г*, т. пл. 195—196° → нитрил **II**, выход 22 *г*, т. пл. 90° → 2-метил-5-бутилоилпиридин (из 5 *г* нитрила), выход 3,3 *г*, т. кип. 135—137°/23 *мм* → → 2-метил-5-бутилпиридин (**III**), выход 1,7 *г*, т. кип. 105—106°/20 *мм*. **III** + C_6H_5CHO + $(CH_3CO)_2O$ → 2-стирил-5-бутилпиридин (**IV**), выход 0,6 *г*, т. кип. 160—161°/1 *мм*. **IV** + $KMnO_4$ в ацетоне → **I**, выход 0,25 *г*, т. пл. 108—109°. Т. А.

54455. Исследования в области пиридина. Сообщение III. 2-карбокси-3-пиридилглиоксиловая кислота. Карбони (Ricerche nel campo della piridina. Nota III. L'acido 2-carbossi-3-piridilgliossilico. Carboni Salvatore), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 9—10, 1194—1200 (итал.)

При окислении 8-оксихинолина (**I**) конц. HNO_3 (Dornow, Schacht, Ber., 1948, **80**, 505), помимо хинолиновой к-ты (**II**), выделена 2-карбокси-3-пиридилглиоксиловая к-та (**III**), которая, повидимому, является промежуточным продуктом при образовании **I**. **III** легко

превращается в I уже при кипячении с водой. Строение III подтверждено восстановлением при действии HJ до 2-карбокси-3-пиридилуксусной к-ты (IV), при декарбоксилировании которой получается 3-пиридилуксусная к-та (V). Таким образом, III можно использовать для синтеза производных пиридина, трудно доступных иными путями. III образуется также при окислении 5,7-динитро-8-оксихинолина (VI) действием конц. HNO_3. К 500 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) при 0—5° постепенно прибавляют 75 *г* I, через 18 час. разбавляют водой, получают 71 *г* VI, т. пл. 320° (разл.), из маточного р-ра выделяют 21,5 *г* II и 6,6 *г* III. Аналогично окисляют 150 *г* I, полученный р-р выпаривают досуха, остаток нагревают с 250 *мл* воды до растворения (для гидролиза нитрата II) и получают II; фильтрат выпаривают досуха, обрабатывают 100 *мл* воды, вновь фильтруют, выпаривают в вакууме, остаток растворяют при нагревании в 100 *мл* воды, при стоянии выделяется III; общий выход II ~100 *г*, III — 30 *г*. 75 *г* VI окисляют аналогично I, выделяют 35,5 *г* II и 3 *г* III. 42 *г* VI нагревают с 200 *мл* HNO_3, получают 19 *г* II и 3 *г* III; гидразон, III, т. пл. 305—306° (из воды); семикарбазон, т. пл. 285—287° (из воды); тиосемикарбазон, т. пл. 220° (из воды). 3 *г* III нагревают 4 часа с 7,2 *мл* HJ(*d* 1,67), 11,8 *мл* воды и 1,2 *г* красного P, разбавляют водой, выпаривают в вакууме, нагревают с 5 *мл* воды, фильтрат подщелачивают Na_2CO_3, выделяют 1,5 *г* IV, т. пл. 184° (из сп.). 2 *г* IV нагревают 30 мин. при 180° с 10 *мл* N,N-диметиланилина, разбавляют C_6H_6, получают 1 *г* V т. пл. 143—144° (из этилацетата). Сообщение II см. РЖХим, 1955, 23744. Л. Я.

54456. Синтез туберкулостатических веществ. Сообщение VII. Синтез некоторых производных гидразида циануксусной кислоты. К л о з а (Synthese einiger Cyanessigsäurehydrazidderivate. 7. Mitteilung über Synthese tuberkulostatischer Substanzen. K l o s a J o s e f), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 10, 452—455 (нем.)

Для изучения туберкулостатич. действия (ТД) производных гидразида (I) циануксусной к-ты (Ia) конденсацией I с пиридинальдегидом-2,-3 (II), -4, 6-метилпиридинальдегидом-2, хинолинальдегидом-2 и *n*-HOC_6H_4CHO соответственно получен ряд гидразонов I $NCCH_2CONHN$-CHR (IIIа—е), где **а** R = пиридил-2; **б** R = пиридил-3; **в** R = пиридил-4; **г** R = 6-метилпиридил-2; **д** R = хинолил-2; **е** R = *n*-HOC_6H_4; IIIа—е обладают ТД in vitro. При взаимодействии 3 *г* I с 2 *мл* CS_2 в присутствии 1,5 *г* безводн. K_2CO_3 в 30 *мл* CH_3OH (60°, 2 часа) получена K-соль цианацетилдитиокарбазиновой к-ты, т. пл. 158—160° (из сп.); при длительном нагревании 2 *г* I с 5 *мл* $HCONH_2$ получают 5-цианметилтриазол-1,2,4, т. разл. >300°. 3 *г* I кипятят 15 мин. в 85%-ном спирте с 2,7 *г* II и получают IIIб, т. пл. 168—171° (неочищ.); хлоргидрат, т. пл. 224—226°. Аналогично получены (перечислены III, т. пл. в °С (из сп.), т. пл. хлоргидрата в °С): **а**, 148—150, 163; **в**, 186—188, 218—220 (разл.); **г**, 182—18?; —; **д**, 204—206, 215—220 (разл.); **е**, 223—225, —. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 9454. В. З.

54457. Об аномальном поведении 2-хлор-4-аминопиридина при реакции с азотистой кислотой. Т а л и к, П л а ж е к (O anomalnym zachowaniu się 2-chloro-4-aminopirydyny w reakcji z kwasem azotawym. T a l i k T a d e u s z, P ł a ż e k E d w i n), Roczn. chem., 1955, **29**, № 4, 1019—1028 (польск; рез. нем., русс., англ.)

Найдено, что при диазотировании 2-хлор-4-аминопиридина (I) в условиях, обычных для ароматич. в-в, образуется соль диазония (II), что объясняется, очевидно, влиянием атома Cl на NH_2-группу, так как 2- и 4-аминопиридины в подобных условиях превращаются в 2- и 4-оксипиридин соответственно. 30 *г* 2-хлорпиридина выдерживают 48 час. при 60° в смеси 150 *мл* лед. CH_3COOH и 150 *мл* 30%-ной H_2O_2, отгоняют в вакууме избыток реагентов, при т-ре <70°, до появления темнооранжевой окраски, выдерживают в вакууме еще 30 мин., остаток постепенно при охлаждении добавляют к 80 *мл* конц. H_2SO_4, полученный р-р нагревают 2 часа со смесью 80 *мл* конц. H_2SO_4 и 120 *мл* конц. HNO_3, выливают на 500 *г* льда и нейтрализуют NH_4OH до pH 4; выход N-окиси 2-хлор-4-нитропиридина (III) 65%, т. пл. 152—154° (из воды). К горячей смеси 5 *г* III и 50 *мл* лед. CH_3COOH постепенно присыпают 10 *г* Fe-порошка, нагревают 45 мин. при ~100°, добавляют несколько капель насыщ. р-ра $HgCl_2$ и 5 *г* Zn-пыли, нагревают еще 45 мин., отгоняют р-ритель в вакууме, к остатку добавляют немного воды и избыток 50%-ного KOH; выход I ~100%. К 5 *г* I в 15 *мл* 50%-ной H_2SO_4 добавляют 15 *мл* воды, диазотируют (0°, 3,5 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды), приливают 20 *мл* воды, нагревают до ~30° и по окончании выделения N_2 добавляют NH_4OH до слабо кислой р-ции; выход 2-хлор-4-оксипиридина ~100%, т. пл. 169—170° (из воды). Смесь р-ра II(из 2 *г* I) и 3,5 *г* KJ в 4 *мл* воды оставляют на 20 мин., обесцвечивают насыщ. р-ром Na_2SO_3 и перегоняют с паром; выход 2-хлор-4-иодпиридина 66,9%, т. пл. 38—39° (из воды + ацетон). К р-ру CuCl (из 12 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (IV)) в 20 *мл* конц. HCl добавляют при 0° 1 *г* Cu-порошка, постепенно приливают р-р II из 3 *г* I, нагревают 10 мин. при 60° и добавляют конц. р-р соды до слабо щел. р-ции; выход 2,4-дихлорпиридина 56,2%. Смесь 2,7 *г* IV, 20 *мл* воды, 8 *г* KBr и 0 8 *г* Cu-порошка кипятят несколько минут, добавляют при 60° р-р II из 3 *г* I, нейтрализуют содой; выход 2-хлор-4-бромпиридина 52,9%, т. пл. 26—27° (из воды + ацетон). К смеси 2 *г* IV в 15 *мл* воды, 7 *г* KSCN и 0,8 *г* Cu-порошка добавляют при 60° р-р II из 2 *г* I, содержащий 1,5 *г* KSCN, выдерживают 20 мин. при ~20° и добавляют соду; выход 2-хлор-4-роданпиридина 56,5%, т. пл. 110° (из водн. сп.). 17,5 *г* IV в 70 *мл* воды кипятят с 13 *г* KCN, 1,5 *г* Cu-порошка и 10 *г* $NaHCO_3$, добавляют при 60° р-р II из 7 *г* I, нагревают несколько минут, добавляют соду; выход 2-хлор-4-цианпиридина (V) 64,7%, т. пл. 49° (из 50%-ного сп.); из V получают 2-хлоризоникотиновую к-ту, выход 70,3%. Смешивают при 10° р-р II из 1 *г* I и 0,9 *г* β-нафтола в 10 *мл* 10%-ного NaOH, получают 2-хлорпиридино-4-азонафтол-2, т. пл. 195—197° (из сп.). К р-ру 37 *г* $SnCl_2$ в 96 *мл* конц. HCl добавляют по каплям р-р II из 6 *г* I при т-ре ≤3°, выдерживают 3 часа при 0°, осадок обрабатывают при охлаждении избытком конц. NaOH и несколько раз извлекают эфиром, выход 2-хлор-4-гидразинопиридина (VI) 67,1%, т. пл. 85—86° (из бзл.); пикрат, т. пл. 175—176°. К 0,5 *г* VI в 3 *мл* спирта добавляют 0,35 *г* C_6H_5CHO и каплю конц. HCl, образуется гидразон, т. пл. 210—211° (из разб. сп.). Т. А.

54458. Исследование ароматических N-окисей. Окисление органическими надкислотами 2 фенилазопиридина. К о л о н н а, Р и з а л и т и (Ricerche sugli N-ossidi aromatici. Ossidazione con peracidi organici della 2-fenil-azo-piridina. C o l o n n a M a r t i n o, R i s a l i t i A m e r i g o). Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 9—10, 1148—1159 (итал.)

В связи с предыдущими работами (РЖХим, 1954, 44642. 1956, 9818) изучено окисление 2-фенилазопиридина (I) надуксусной к-той. В результате образуется N-окись 2-фенил-α азоксипиридина (II). Строение II подтверждено восстановлением $SnCl_2$ до N-окиси 2-фенилгидразопиридина (III), образованием N-окиси 2-фенилазопиридина (IV) при действии на II соли Анджели (V) или HNO_2 на III, неспособностью II бромироваться до 2-(2′,4′-дибромфенилазо)-пиридина (VI) в условиях бромирования I и, наконец, сравнением УФ-спектров II в спирте и в 0,1 н. HCl со спектрами *транс*-

азобензола, **I** и **IV**. Смесь 15 *г* **I**, 55 *мл* лед. CH_3COOH и 90 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают 2 часа на кипящей бане, охлаждают, подщелачивают 15%-ным NaOH, получают 11 *г* **II**, т. пл. 138° (из бзл.). К р-ру 5 *г* **II** в 100 *мл* спирта добавляют р-р 11,5 *г* $SnCl_2$ в 10 *мл* конц. HCl и 25 *мл* спирта, через 15 мин. охлаждают, подщелачивают конц. NH_4OH, извлекают $CHCl_3$ и выделяют **III**, т. пл. 136° (разл.; из этилацетата). Смешивают **III** в 25 *мл* лед. CH_3COOH и конц. водн. р-р 2,5 *г* $NaNO_2$, подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают $CHCl_3$, получают **IV**. К нагретому р-ру 2 *г* **II** в 80 *мл* спирта и 40 *мл* воды добавляют понемногу 4 *г* **V**, через 30 мин. отгоняют спирт, извлекают $CHCl_3$, удаляют р-ритель, хроматографируют на Al_2O_3, получают **IV**, т. пл. 112—113° (из бзл.-лигр.). 5 *г* **I** бромируют 5 *г* Br_2 + следы J_2, через 4—5 дней подщелачивают 10%-ным NaOH и выделяют **VI**, т. пл. 151—152° (из лигр.). При восстановлении **VI** действием $SnCl_2$ и HCl (к-ты) образуется 2,4-диброманилин. Приведены УФ-спектры **I** и **IV**. Л. Я.

54459. Алкил- и алкенилпиридины. I. Синтез сульфонов пиридинового ряда 2-($RSO_2CH_2CH_2$)-C_5H_4N и пиперидинового ряда 2-($RSO_2CH_2CH_2$)-$C_5H_{10}NH$ путем присоединения сульфиновых кислот и меркаптанов к 2-винилпиридину. Ахматович, Марушевская-Вечорковская, Михальский (Alkilo i alkenylopirydyny. I. Synteza sulfonów pirydynowych 2-($RSO_2CH_2CH_2$)-C_5H_4N i piperydynowych 2-($RSO_2CH_2CH_2$)-$C_5H_{10}NH$ na drodze przyłączania kwasów sulfinowych i merkaptanów do 2-winylopirydyny. Achmatowicz Osman, Maruszewska-Wieczorkowska Elżbieta, Michalski Jan), Roczn. chem., 1955, 29, № 4, 1029—1039 (польск.; рез. англ. русс.)

Синтезированы соединения общей ф-лы 2-($RSO_2CH_2CH_2$)-C_5H_4N (**I**) и 2-($RSO_2CH_2CH_2$)-$C_5H_{10}NH$ (**II**). **I** получают при смешении 0,05 моля 2-винилпиридина (**III**) в 10 *мл* спирта и 0,06 моля RSO_2H в 200 *мл* воды; 1 *г* чистого **I** или его хлоргидрата (ХГ) в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют ~6—12 час. над Pt (из 100 *мг* PtO_2) в 50 *мл* лед. CH_3COOH, фильтруют, отгоняют р-ритель в вакууме, добавляют 50 *мл* 1%-ной HCl или (в случае ХГ) 50 *мл* воды и упаривают в вакууме; полученные ХГ **II** разлагают NaOH. Синтезированы следующие соединения (приводятся значения R, тип соединений, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. ХГ в °С): $C_6H_5CH_2$, **I**, 93, 114 (из ксилола), 164—165 [разл.; из ацетона (**IV**)]; **II**, 77,85 (из лигр. (**V**)), 241—242 (разл.; из *изо*-C_3H_7OH), ацетильное производное, т. пл. 125—126° (из циклогексана); C_6H_5, **I**, 95, 43 (из **V**), 184—186 (разл.; из бзл.); **II**, 72,—, 205—206 (разл., из **IV**); *п*-$CH_3C_6H_4$, **I**, 86, 61,5 (из **V**), 182—183 (разл.; из CH_3OH); **II**.92, 54—55 (из **V**), 206—207 (разл.; из CH_3OH-бзл.), бензоильное производное, т. пл. 143—144° (из **V**-бзл.); *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, **I** (**Ia**) (нагревание 3 часа), 97, 171—172 (из сп.-воды), —; **II**, 75, —, ацетильное производное, т. пл. 190—191° (из **IV**). 1 *г* **Ia** нагревают 2 часа с 10 *мл* постояннокипящей HCl, упаривают в вакууме, полученное масло растворяют в 10 *мл* воды и добавляют 6 *мл* 1 н. NaOH, выход **I** (R = *п*-$H_2NC_6H_4$) 98%, т. пл. 114° (из бзл.); ХГ, т. пл. 84° (разл.; из CH_3OH-этилацетата); выход **II** (R = *п*-$H_2NC_6H_4$) 98%, т. пл. 159° (из толуола). К 0,1 моля неочищ. $C_2H_5SO_2H$ в абс. C_6H_6 добавляют 0,05 моля **III**, отгоняют C_6H_6, выход **I** (R = C_2H_5) 90%, т. пл. 62,5—63° (из бзл. + **V** или из циклогексана); ХГ, т. пл. 128—129° (из этилацетата); выход **II** (R = C_2H_5) 95%, т. пл. 37—38° (из гексана); ХГ, т. пл. 205—206° (разл.; из CH_3OH-бзл.). При р-ции Mg или Na-соли RSO_2H с **III** в присутствии NaH_2PO_4 **I** получаются с низкими выходами. При нагревании **I** (R = *п*-$CH_3C_6H_4$) с разб. NaOH образуется **III** и RSO_2Na. Смесь 0,25 моля $C_6H_5CH_2SH$ или C_6H_5SH в 50 *мл* C_6H_6 и 0,3 моля **III** нагревают 5 час., получают 2-($C_6H_5CH_2SCH_2CH_2$)-C_5H_4N (**VI**), выход 92%, т. кип. 140°/0,6 *мм*, n_D^{20} 1,5928, d_4^{25} 1,0981, или соответственно 2-($C_6H_5SCH_2CH_2$)-C_5H_4N (**VII**) (выход 96%, т. кип. 197—198°/15 *мм*, n_D^{25} 1,6066, d_4^{25} 1,1159). **VII** получают также по р-ции Манниха из C_6H_5SH, HCHO и α-пиколина с выходом 11%. При окислении **VI** и **VII** в р-ре CH_3COOH действием $KMnO_4$ или H_2O_2 получают соответствующие **I** с выходом ~90%. Т. А.

54460. Продукты взаимодействия 2,4-динитрохлорфенилата пиридина с диаминами. Григорьева Н. Е., Гинце И. К., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 232—239

Исследовано взаимодействие 2,4-динитрохлорфенилата пиридина (**I**) с ариламинами. В зависимости от условий конденсации образуются красители различного состава. При нагревании полученных красителей образуются N-арил-четвертичные соли пиридина. К р-ру 4 *г* *п*-фенилендиамина в 5 *мл* спирта приливают горячий р-р 5,2 *г* **I** в 10 *мл* спирта, кипятят 10 мин., получают хлоргидрат 1,5-*бис*-(*п*-фенилендиамино)-пентадиен-1,3-илидена-5 (**II**), выход 76%, т. пл. 167° (содержит 0,5 моля C_2H_5OH). Аналогично получены: хлоргидрат 1,5 *бис*-(ацетил-*п*-фенилендиамино)-пентадиен-1,3-илидена-5 (**III**), выход 55%, т. пл. 147° (из CH_3COOH); хлоргидрат 1,5-*бис*-(*п*-аминодиметиланилино)-пентадиен-1,3-илидена-5 (**IV**), выход 57%, т. пл. 147° (из сп.); хлоргидрат 1,5 *бис*-(*м*-фенилендиамино)-пентадиен-1,3-илидена-5 (**V**), выход 19 *г* из 23 *г* **I**, т. пл. 198—200° (осажден эф. из сп., содержит 2 моля C_2H_5OH); хлоргидрат 1,5-*бис*-(*о*-фенилендиамино)-пентадиен-1,3-илидена-5 (**VI**), выход 0,2 *г* из 1,2 *г* **I**, т. пл. 160° (содержит 0,5 моля C_2H_5OH). **II** нагревают до 128—135°, получают *п*-аминохлорфенилат пиридина (**VII**), выход 60%, т. пл. 252° (из сп., содержит 0,5 моля C_2H_5OH); пикрат, т. пл. 164° (из водн. сп.). **III** нагревают до плавления, получают *п*-ацетиламинохлорфенилат пиридина т. пл. 276—277° (из сп. осажден эф.); пикрат, т. пл. 189°. **IV** нагревают с водой, получают *п*-диметиламинохлорфенилат пиридина (**VIII**), выход 53%, т. пл. 114° (из ацетона-сп. 6 : 1, содержит 1 моль C_2H_5OH). **V** нагревают до 182°; р-р плава в спирте очищают Al_2O_3, осаждают эфиром мол. соединение 1 моля *м*-фенилендиамина, 2 молей *м*-аминохлорфенилата пиридина (**IX**) и 2 молей спирта, т. пл. 258°; из маточного р-ра эфиром выделяют **IX**, т. пл. 78° (из сп. осажден эф., содержит 0,5 моля C_2H_5OH). 1,3 *г* хлоргидрата *п*-фенилендиамина, 1 *г* **I**, 5 *мл* спирта и 2 *мл* пиридина нагревают 15 мин. при ~100°, получают 0,9 *г* смеси красителей, которую разделяют хроматографически на Al_2O_3. Выделяют дихлоргидрат 5,1′-(*п*-фенилендиамино)-1,5′-*бис*-(2,4-динитроанилино)-*бис*-(пентадиен-1,3-илидена-5) (**X**), т. пл. 240° (из CH_3COOH, содержит 1 моль CH_3COOH). При нагревании **X** при 220° или кипячении в пиридине образуется 2,4-динитроанилин, **VII** и немного красителя, строение которого не установлено. 1 *г* **I**, 1,6 *г* **VII** и 10 *мл* спирта нагревают 5 мин. при ~100°, прибавляют 1 *мл* пиридина, нагревают еще 2 часа, фильтруют, упаривают досуха. Остаток извлекают горячим ацетоном и дважды переосаждают из спирта ацетоном, получают 0,65 *г* хлористого *п,п′*-фенилендипиридиния (содержит 1,25 моля C_2H_5OH); пикрат, т. пл. 233° (из воды); двойная ртутная соль, т. пл. 285° (из воды). 3 *г* *о*-фенилендиамина, 3,8 *г* **I** и 20 *мл* спирта кипятят 20 мин., получают хлоргидрат 1-(2,4-динитроанилино)-5-(*о*-фенилендиамино)-пентадиен-1,3-илидена-5 (**XI**—основание), т. пл. 225° (из пиридина). При осаждении из пиридина водой выделяется **XI** (содержит 1,5 моля H_2O). 3,4 *г* желтого в-ва — продукта разложения бензидинового производного глутаконового альдегида (см. РЖХим, 1955, 11157), растворяют при нагревании в конц. HCl, охлаждают, нейтрализуют NH_3, получают 1,2 *г* *п*-аминохлорбифе-

нилата пиридина (XII), т. пл. 307° (из сп.). 0,5 *г* XII, 0,5 *г* I, 10 *мл* спирта и 2 *мл* пиридина нагревают 15 мин. при ~100°, через 12 час. отделяют хлоргидрат 1,5-*бис*-(*n*-аминохлордифенилата пиридина)-пентадиен-1,3-илидена-5, выход 57% (содержит 3 моля C_2H_5OH, из сп. осажден HCl (к-той)). Конц. водн. р-р хлоргидрата VIII нагревают с 20%-ным NaOH, получают 1-(*n*-аминодиметиланилино)-пентадиен-1,3-аль-5, выход 69%, т. пл. 240° (разл.). Приведены некоторые $\lambda_{макс}$ полученных веществ. А. Г.

54461. Новые синтезы при помощи аминодиэтилацеталя. Келе, Хох, Боржель, Мансури, Пино, Чирукина, Вино (Nouvelles synthèses au moyen de l'amino-acétal diéthylique. Quelet Raymond, Hoch Joseph, Borgel Colette, Mansouri Mehdi, Pineau Robert, Tchiroukine Elisabeth, Vinot Nicole). Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 26—29 (франц.)

При применении различных конденсирующих средств для циклизации иминодиэтилацеталей $RC_6H_4C(R') = NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (I) в соответствующие изохинолиновые соединения (II) наилучшие результаты получены с H_2SO_4 (способ Померанца и Фрича). Описан новый способ синтеза α-замещ. N-бензиламинодиэтилацеталей $RC_6H_4CH(R')NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (III) по схеме: RC_6H_4-$CH = NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (IV) + R'MgX → RC_6H_4-$CH(R')N(MgX)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ → III. Показано, что при конденсации аминодиэтилацеталя $(C_2H_5O)_2CHCH_2$-NH_2 (V) с ароматич. соединениями образуются $Ar_2CHCH_2NH_2$ (VI). Для получения I, помимо взаимодействия кетонов с V, применен следующий способ: смесь 1 моля кетимина $RC_6H_4C(R')$=NH (получаемого по Гриньяру из RC_6H_4CN и R'MgX) и 1,1 моля V нагревают при 80—110° до прекращения выделения NH_3. Последним способом синтезированы следующие I (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*): H, C_6H_5, 92, 210—212/10; *o*-CH_3, *o*-$CH_3C_6H_4$, 77, 220—222/10; *n*-CH_3, *n*-$CH_3C_6H_4$, 84, 223—225/11; *o*-CH_3O, *o*-$CH_3OC_6H_4$, 82, 235—242/18; т. пл. 78°; H, $C(CH_3)_3$, 75, 155—156/10; *n*-CH_3, $C(CH_3)_3$, 73, 168—172/15; *n*-CH_3O, $C(CH_3)_3$, 20, 200—205/25. При циклизации I по Померанцу—Фричу наилучшие результаты получены в следующих условиях: 10 *г* I прибавляют по каплям при размешивании к 20 *мл* охлажд. до 0° H_2SO_4, приливают 30 *мл* H_2SO_4, нагретой до 160°, и через 3 мин. выливают на лед. Описаны следующие II (приведены значения R, R', выход в %, т. пл. в °С): H, C_6H_5, 80, 93; 8-CH_3, *o*-$CH_3C_6H_4$, 76, 61—62; 6-CH_3, *n*-$CH_3C_6H_4$, 61, 115—116; H, $C(CH_3)_3$, 80, —, т. кип. 150—151/10 *мм*; 6-CH_3, $C(CH_3)_3$, 87, 37; 6-CH_3, $C(CH_3)_3$, 50, 79. При R = 8-CH_3O, R' = *o*-$CH_3OC_6H_4$, а также в тех случаях, когда R'-алифатич. радикал не третичного характера, выход II очень низок. Для получения III смесь IV (получаемых взаимодействием ароматич. альдегидов с V) и 10%-ного избытка реактива Гриньяра кипятят 1 час, обрабатывают 10%-ной H_2SO_4, подщелачивают и извлекают эфиром. Синтезированы следующие III (приведены значения R и R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*): H, CH_3, 80, 143—145/12; оксалат, т. пл. 146—147°; H, C_2H_5, 85, 153—155/12; оксалат, т. пл. 116—117°; H, C_6H_5 (IIIa), 75, 206—208/12; оксалат, т. пл. 147—149°; H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 60, 217—220/12; оксалат, т. пл. 133—134°; H, α-нафтил, 15, 210—215/1; производное с C_6H_5-NCO, т. пл. 163—164°; *n*-CH_3O, CH_3, 68, 184—185/16; *n*-CH_3O, C_2H_5, 68, 190—191/15; хлоргидрат, т. пл. 150—155°; *n*-CH_3O, C_6H_5, 58, 170—175/1; производное с C_6H_5NCO, т. пл. 102—104°; *n*-CH_3O, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 38, 210—215/1,5; производное с C_6H_5NCO, т. пл. 138—140°. Найдено, что при действии BF_3 на IIIa (при 45—50°) образуется 1-фенил-4-этокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (VII), выход 60%, т. кип. 195—197°/13 *мм*; оксалат, т. пл. 184—185°; производное с C_6H_5NCO, т. пл. 137—140°. Строение VII доказано его превращением в 1-фенилизохинолин при дегидрировании над Pd/C. К р-ру V и анизола в CH_3COOH, охлажд. до 0°, медленно прибавляют конц. H_2SO_4 и оставляют при 10—15° на 24 часа; получают VI (Ar = *n*-$CH_3OC_6H_4$) (VIa), выход 70—80%, т. пл. 50°; аналогично и с тем же выходом получен VI (Ar = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$) (VIб), т. пл. 45°. Окисление VIa и VIб действием CrO_3 приводит соответственно к 4,4'-диметокси-и 3,4,3',4'-тетраметоксибензофенону, т. пл. 143 и 145°. При дезаминировании VIa и VIб действием HNO_2 образуются соответственно 4,4'-диметокси- и 3,4,3',4'-тетраметоксистильбены, т. пл. 208—210° и 155°. При конденсациях указанного выше типа вместо V могут быть применены его N-ацильные производные; при р-ции тетралина с фталимидодиэтилацеталем получен 1,1-*бис*-(5,6,7,8-тетрагидро-β-нафтил)-2-фталимидоэтан (выход 50%, т. т. пл. 137—138°), из которого при действии NH_2NH_2 получают VI (Ar = тетрагидро-β-нафтил) (VIв); хлоргидрат VIв возгоняется при 210°; N-ацетил-VIв, т. пл. 270°. При дезаминировании VIв действием HNO_2 образуется *симм-бис*-(5,6,7,8-тетрагидро-β-нафтил)-этилен, т. пл. 131°. При конденсации V с 3,4,3',4'-тетраметоксидифенилом получен с хорошим выходом 2,3,6,7-тетраметокси-9-аминометилфлуорен, т. пл. 210—211°. А. Т.

54462. Каталитическая конденсация ацетилена с ароматическими аминами. XXV. Синтез 2-(оксифенил)-производных хинолина. Козлов Н. С., Пинегина Л. Ю., Ж. общ. химии, 1956, 25, № 1, 247—250

Разработан прямой метод синтеза замещ. 2-(2'-оксифенил)-хинолина (I) каталитич. конденсацией ацетилена (II) с первичными ароматич. аминами (ПА) и салициловым альдегидом (III). Смесь ПА, III, (мол. отношение 1,5 : 1) и $HgCl_2$ в спирте насыщают II, добавляют 10%-ный р-р Na_2CO_3, отгоняют с водяным паром спирт и непрореагировавший ПА, остаток разгоняют в вакууме и из фракции хинолинового основания выделяют I кристаллизацией или через комплекс с $H_4(Fe(CN)_6$, который затем разлагают щелочью и экстрагируют эфиром. Получены следующие I (указаны ПА, время р-ции в час., т. кип. °С/*мм*, R (опущенные R = H), выход в %, т. пл. в °С (из сп.), т. пл. пикрата в °С): $C_6H_5NH_2$, 24, 150—170/3, 35, 115, 184—185; *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 25, 200—235/3, R' = CH_3, 34,2, 144—145, 216—217 (разл.); *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 20, 160—190/4, R'' = CH_3, 38,6, 126—127, 196—197 (разл.); *o*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 23, 160—200/3, R''' = CH_3, 28,5, 101—102, 194—195; *n*-$CH_3OC_6H_4NH_2$, 25, 200—240/3, R' = CH_3O, 51,6, 159, 188—189; *o*-$CH_3OC_6H_4NH_2$, 18, 215—260/3, R''' = CH_3O, 20,1 154—155, 221 (разл.); *n*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$, 22, 210—230/1—2, R' = C_2H_5O, 34,2, 153, пикрат т. разл. 200°; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$, 15, 185—220/3, R' = R''' = CH_3, 37,05, 124—125, 204—205 (разл.). Сообщение XXIV см. РЖХим, 1954, 48075. Р. Ж.

54463. Некоторые алкиловые эфиры и карбаминовые производные 3-окси-2-фенилхинолина. Крейса, Форджоне, Матури (Some alkyl ester and carbamate derivatives of 3-hydroxy-2-phenylquinoline. Kreysa Frank J., Forgione Peter S., Maturi Vincent), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 8, 971—975 (англ.)

С целью испытания физиологич. активности синтезирован ряд производных 3-окси-2-фенилхинолина (I). При синтезе алкиловых эфиров 3-окси-2-фенилцинхониновой к-ты (II, к-та) применены два метода: А) р-ция II с соответствующим спиртом в присутствии H_2SO_4;

Б) взаимодействие Ag-соли II (III) с галоидным алкилом. Алкиловые эфиры 3-окси-2-фенилхинолиндикарбоновой-4,8 к-ты (IV, к-та) получены методом А; кроме того получена ди-Ag-соль IV (V). I при р-ции с арилизоцианатами дает соответствующие карбаминовые производные. Суспензию 2 *г* II (Marshall, Blanchard, J. Pharmacol. Exptl. Therap., 1949, **95**, 185) в 40 *мл* воды нейтрализуют разб. NH_3, прибавляют р-р 0,3 *г* $AgNO_3$ в 30 *мл* воды, осадок промывают до удаления Ag', сушат в темноте, получают III, выход 75%, т. пл. 221,5° (разл.). Смесь 2 *г* II, 10 *мл* абс. CH_3OH и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 5 час., добавляют 30 *мл* воды, нейтрализуют NH_3, экстрагируют эфиром, концентрируют до 10 *мл*, получают метиловый эфир II, выход 38%, т. пл. 104—105°. Аналогично из 2 *г* II, 10 *мл* абс. спирта и 0,6 *мл* конц. H_2SO_4 получают этиловый эфир II (VI), выход 41%, т. пл. 110—111°. Смесь 0,2 *г* III, 2 *мл* сухого C_2H_5Br и 50 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 2 часа, оставляют на 12 час., концентрируют фильтрат до 10 *мл*, добавляют в течение нескольких дней 3 *мл* воды, получают VI. Подобным образом по методу А получают (последовательно указаны: полученное в-во, выход в %, т. пл. в °С): *н*-пропиловый эфир II, 48, 75,3—75,5; *н*-бутиловый эфир, 29, 74,5; *н*-амиловый эфир II, 24, 73,5—74. Смесь 1 *г* IV, 10 *мл* абс. CH_3OH и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 6 час., добавляют 30 *мл* воды, нейтрализуют NH_3, получают диметиловый эфир IV, выход 46%, т. пл. 118,5° (из сп.). Таким же образом получают (последовательно указаны: полученное в-во, выход в %, т. пл. в °С): диэтиловый эфир IV, 55, 121; ди-*н*-пропиловый эфир IV, 42, 86,5—87; ди-*н*-бутиловый эфир IV, 46, 59,5—60. V получают аналогично III, выход 65%, т. пл. > 312°. Смесь 0,5 *г* I, 0,5 *мл* фенилизоцианата, 5 *мл* сухого C_6H_6 и 2 капли C_5H_5N кипятят 10 мин., добавляют 30 *мл* C_6H_6, жидкость концентрируют до 10 *мл* и из осадка экстрагируют CCl_4, 2-фенилхинолин-3-фенилкарбамат, выход 27%, т. пл. 162° (из этилацетата добавлением петр. эф.). Аналогично из I и α-нафтилизоцианата или β-нафтилизоцианата получают 2-фенилхинолин-3-(α-нафтил)-карбамат, выход 34%, т. пл. 143—144° или 2-фенилхинолин-3-(β-нафтил)-карбамат, выход 90%, т. пл. 181—181,5°. Все т-ры плавления исправлены. Г. Ш.

54464. **Синтез некоторых-2-(3',4'-диалкилметилендиоксифенил)-хинолинкарбоновых-4 кислот и их производных. Применение реакции Пфитцингера.** **Делаби, Цацас, Лузинки** (Synthèse de quelques acides (dialcoylméthylenedioxy-3',4' phényl)-2 quinoléine-carboxyliques-4 et de leurs dérivés. Application de la réaction de Pfitzinger. Delaby Raymond, Tsatsas Georges, Lusinchi Xavier), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1609—1614 (франц.)

Описано применение р-ции Пфитцингера к 3,4-диалкилметилендиоксифенилкетонам (I), взаимодействие которых с изатином (II) в щел. среде приводит к 2-(3',4'-диалкилметилендиоксифенил)-хинолинкарбоновым-4 к-там (III). Необходимые для этого синтеза I получены взаимодействием 3,4-диалкилметилендиоксипроизводных бензола с ангидридами к-т в присутствии BF_3 (см. Hoch J., Tsatsas G.,C. r., 1953, **236**, 494). Смесь 0,31 моля II, 180 *г* 40%-ного р-ра KOH, 0,28 моля I (R = R' = CH_3, R''-H) и 115 *мл* спирта кипятят 8 час., прибавляют двойной объем воды, отгоняют в вакууме большую часть спирта, обрабатывают эфиром и подкисляют CH_3COOH; получают III (R = R' = CH_3, R''-H) (IIIа), выход 81%, т. пл. 235—236° (из сп.). При конденсации II с I, у которых R'' = C_6H_5, применяют в качестве р-рителя C_3H_7OH и нагревают 50 час. Описанным выше способом получены следующие III (перечислены R, R', R'', выход в %, т. пл. в °С): CH_3, C_2H_5, H (IIIб), 80, 208—209 (из сп.); C_2H_5, C_2H_5, H (IIIв), 80, 180—181 (из CH_3OH); *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, H (IIIг), 76, 158—159 (из CH_3OH); R + R' = пентаметилен, H (IIIд), 75, 220—221 (из сп.); CH_3, C_2H_5, C_6H_5 (IIIе), 85, 285 (из сп. и возгонка при 260°/0,01 *мм*); C_2H_5, C_2H_5, C_6H_5 (IIIж), 88, 293 (из сп. и возгонка при 230°/0,01 *мм*); *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, C_6H_5 (IIIз), 81, 225—226 (из сп. и возгонка при 200°/0,01 *мм*). Описаны Li-соли следующих III (а-д) полученные точной нейтр-цией по фенолфталеину суспензий III в спирте титрованным р-ром LiOH (приведены т. пл. в°С): а, 283—284 (из ацетона-сп.); б, 278—280 (из $CHCl_3$-сп.); в, 286—288 (из ацетона-эф.); г, 289—291 (из ацетона-эф.); д, 294—296 (из $CHCl_3$-эф.). Синтезированы метиловые эфиры III: в эфир. р-р CH_2N_2, содержащий 20% CH_3OH, вносят хорошо измельченную III, оставляют на 12 час. при ~20° и отгоняют в вакууме р-ритель; выход колич. При взаимодействии Ag-соли III с CH_3J выход метилового эфира достигает 96%, при этерификации действием $(CH_3)_2SO_4$ — 73%, при насыщении р-ра III в CH_3OH HCl (газом) — 25% (в последнем случае при оставлении реакционной смеси на ~20 час. происходит раскрытие метиленоксидного цикла). Получены метиловые эфиры следующих III (приведены т. пл. в °С): 97 (из CH_3OH); б, — (не кристаллизуется); в, 59—60 (из CH_3OH); г, — (не кристаллизуется); д, 117—118 (из CH_3OH); е, 101—102 (из водн. сп.); ж, 132 (из сп.); з, 126 (из сп.). Нагреванием метиловых эфиров III (1 моль) с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (2 моля) в спирте или бутаноле получены гидразиды следующих III (приведены выход в %, т. пл. в °С): а, 93, 184—185 (из сп.); б, 73, 152—153 (из этилацетата-эф.); в, 73,5, 139—141 (из CH_3OH); г, 73, 131—132 (из сп); д, 78, 187—188 (из сп.). А. Т.

$XCOCH_2R''$ I; X = RR'C(O)(O)-; III

54465. **Ионы металлов и биологическое действие. Часть 25. О некоторых производных 8-аминохинальдиновой кислоты.** **Рот, Эрленмейер** (Über einige Derivate der 8-Aminochinaldinsäure. Metallionen und biologische Wirkung, 25. Mitteilung. Roth R., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 4, 1064—1068 (нем.)

Синтезированы 8-аминохинальдиновая к-та (I) и ее производные с целью выявления зависимости между биологич. свойствами и способностью комплексообразования с металлами. Из 11,6 *г* 8-ацетиламинохинальдина, т. пл. 77—78° (из лигр. и перегонка в вакууме), образующегося при ацетилировании 8 аминохинальдина действием $(CH_3CO)_2O$ (II), 7 *г* C_6H_5CHO и 4 *г* II при нагревании (150°, 24 часа) с последующим гидролизом 10%-ным р-ром NaOH, получают 2-стирил-8-аминохинолин (III), выход 100 *мг*, т. кип. 110°/0,06 *мм*, т. пл. 129—130° (из CH_3OH + вода); ацетильное производное, т. пл. 101—102° (из сп. и лигр.). 2 *г* III в 100 *мл* воды окисляют 5 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды при ~20°. После извлечения эфиром C_6H_5COOH при pH 1—2 и добавления NH_4OH до pH 5—6 I осаждают $(CH_3COO)_2Cu$ в виде Cu-соли. Соль разлагают H_2S и из упаренного фильтрата экстрагируют I лигроином, т. пл. 161—163° (из воды). I синтезирована также бромированием 8-нитрохинальдина в лед. CH_3COOH при кипячении с последующим гидролизом образовавшегося ω-трибром-8-нитрохинальдина (т. пл. 130—131°) в 8-нитрохинальдиновую к-ту (IV), кипячением (24 часа) с 20%-ной H_2SO_4, т. пл. 181—182°. 1 *г* IV в 50 *мл* CH_3OH гидрируют над скелетным Ni, выход I 600 *мг*. Действием на 1,6 *г* IV в эфире эфир. р-ра CH_2N_2 получают метиловый эфир IV (V), выход 1,2 *г*, т. пл. 125—126° (из CH_3OH). Из V взаимодействием с 25%-ным NH_4OH синтезируют амид IV, т. пл. 256—257° (из ацетона, после возгонки в вакууме). 2 *г* V в 100 *мл* CH_3OH гидрирова-

нием над скелетным Ni переводят в метиловый эфир **I** (**VI**), выход 1,4 *г*, т. пл. 97—98° (из лигр.). **VI** действием 25%-ного NH_4OH превращают в амид **I**, т. пл. 153—156° (из сп., содержит 0,5 моля воды), после возгонки в вакууме т. пл. 174—176°. **VII** с избытком CH_3-NH_2 дает метиламид **I**, т. пл. 149—150° (из CH_3OH и воды после возгонки в вакууме). Из **VI** в CH_3OH при действии $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ при —20°,—15° получают гидразид **I**, т. пл. 203—205° (из сп.). К суспензии 0,15 *г* $LiAlH_4$ в эфире при охлаждении добавляют эфир. р-р 1 *г* **VI**; после нагревания (15 мин.), разложения водой и подкисления образовавшийся 2-оксиметил-8-аминохинолин извлекают эфиром при сильно щел. р-ции, выход 300 *мг*, т. пл. 92—94° (из лигр.). Сообщение 24 см. РЖХим, 1956, 54198. З. П.

54466. Ионы металлов и биологическое действие. Часть 26 О некоторых производных гетероциклических карбоновых кислот. III. Херинг, Прейс, Эрленмейер (Über einige Derivate heterocyclischer Carbonsäuren. III. Metallionen und biologische Wirkung, 26. Mitteilung. Häring M, Prijs B., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 4, 1339—1343 (нем.; рез. англ.)

В развитие прошлых работ по синтезу производных гетероциклич. к-т, способных образовывать металлич. комплексы (см. пред. реф.) получены производные 5,6-бензохинальдиновой к-ты (**I**—к-та) и усовершенствованы способы получения последней. При нагревании 20 *г* 5,6 бензохинальдина, 11 *мл* C_6H_5CHO и 0,4 *г* $ZnCl_2$ (2 часа, 165°) получен 2-стирил-5,6-бензохинолин (**II**), выход 89%, т. пл. 173—174° (из ацетона). **II** в спирт. р-ре конц. HCl (15 : 1) с $HgCl_2$ образует соединение состава $(C_{21}H_{15}N)_2 \cdot HgCl_2 \cdot 2HCl$, т. пл. 233—235°. При добавлении 5%-ного р-ра Br_2 в CCl_4 к р-ру **II** в CS_2 при 20° получен 2-[(1′,2′-дибром-2-фенил)-этил]-5,6-бензохинолин, т. пл. 204° (из CS_2+ацетон). 14,5 *г* **II**, в 350 *мл* ацетона окисляют при 25° 23 *г* $KMnO_4$ в 650 *мл* ацетона +50 *мл* воды, нагревают 1 час при 40°, фильтрат упаривают в вакууме до 400 *мл* и подкисляют HNO_3 до pH <2; выход **I** 85%, т. пл. 188° (разл., из сп.; кристаллизуется с 0,5 моля воды). При 190° **I** декарбоксилируется, образуя 5,6-бензохинолин. Нагреванием с соответствующими аминами синтезированы следующие производные **I**: анилид, т. пл. 201° (из сп.); *о*-толуидин, т. пл. 182° (из сп.); *n*-толудин, т. пл. 185° (из сп.); α-нафтиламид, т. пл. 187° (из сп.+ ацетон); фенилгидразид (0,5 *г* **I**, 1 *мл* $C_6H_5NHNH_2$, 170°, 20 мин.), т. пл. 236° (из сп.+ ацетон; 3 : 1). С CH_2N_2 **I** образует метиловый эфир **I** (**III**), выход 55%, т. пл. 109,5° (бзн.-петр. эф.). При встряхивании (40 час.) **III** со смесью CH_3OH с конц. NH_4OH (2 : 1) образуется амид **I**, т. пл. 242° (из ацетона). При взаимодействии **III** с избытком $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в CH_3OH получен гидразид **I**, т. пл. 218° (из сп.). При взаимодействии **III** с соответствующими аминами в CH_3OH синтезированы замещ. амиды **I**: метиламид, т. пл. 133° (из лигр.-сп.); бензиламид, т. пл. 164°; циклогексиламид, т. пл. 160° (из сп.-лигр.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 46968. З. П.

54467. Антибактериальная активность производных хинолина. Сообщение VIII. Получение некоторых меркаптанов, сульфидов и дисульфидов ряда хинолина. Понци, Джальди (Sull'attivita' antibatterica di derivati della chinolina. Nota VIII. Preparazione di alcuni tioli, solfuri e disolfuri chinolinici. Ponci R., Gialdi F.), Farmaco. Ed. scient, 1954, 9, № 9, 459—466 (итал.; рез. англ.)

Для испытания антибактериальной активности синтезированы 6-меркаптохинолин (**I**), 6-бензоилмеркаптохинолин (**II**), 8-меркаптохинолин (**III**), 8-бензоилмеркаптохинолин (**IV**), 8-бензилмеркаптохинолин (**V**), 8-этилмеркаптохинолин (**VI**), дихинолил-6-дисульфид (**VII**) и дихинолил-8-дисульфид (**VIII**). 75 *г* сульфаниловой к-ты, 24 *г* $C_6H_5NO_2$, 120 *г* конц. H_2SO_4 и 130 *г* глицерина медленно нагревают до начала экзотермич. р-ции (142—145°), после ее завершения нагревают еще 4 часа, разбавляют водой, оставляют на 4 дня при ~0°, фильтрат разбавляют водой, фильтруют, упаривают до 500 *мл* и оставляют на 5—6 дней при ~0°, получают хинолинсульфокислоту-6 (**IX**), выход 40—55%. Смесь **IX** с PCl_5 нагревают до 110—115°, отгоняют $POCl_3$, выливают на лед, добавляют р-р $NaHCO_3$ и извлекают эфиром хлорангидрид **IX** (**X**), выход 80—85%, т. пл. 91° (из эф.-лигр.). Из **X** в 60%-ном спирте действием 5%-ного NH_4OH получают амид, выход 90%. 25 *г* **X** в 100 *мл* конц. HCl постепенно восстанавливают 80 *г* $SnCl_2$ в 180 *мл* конц. HCl, разбавляют 140 *мл* воды, оставляют на несколько часов при ~0° и отделяют 22 *г* Sn-соли **I**. К суспензии этой соли в 220 *мл* воды добавляют 300 *мл* 10%-ного NaOH и затем по каплям C_2H_5COCl, получают **II**, т. пл. 148—150° (из сп.-воды, 1 : 1). 10 *г* **II** кипятят 1 час с 10 *мл* HCl (к-ты, 1 : 1), нейтрализуют р-ром NaOH и извлекают эфиром **I**, Na-соль, т. разл. >180°. К 5 *г* **I** в 100 *мл* 3%-ного NaOH медленно добавляют 150 *мл* 8%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$ или через щел. р-р **I** пропускают в течение ~12 час. ток воздуха, получают **VII**, т. пл. 119° (из сп.). **III**, т. пл. 58.5°; **IV**, т. пл. 110°; **V**, т. пл. 112°, получены по методу Эдингера (Ber., 1908, **41**, 937), Na-соль **III**, т. разл. 200°. Из **III** аналогично **VII** получен **VIII**, т. пл. 206°. 5 *г* Na-соли **III** в 20 *мл* безводн. спирта кипятят 1 час с 5%-ным избытком C_2H_5Br, получают **VI**, т. пл. 51°. Л. Я.

54468. Исследование в области химии гетероциклов. XXIII. Синтез 9-фенилакридина на основе 2-аминотрифенилкарбинола и механизм этого превращения. Пететюнин П. А., Панферова Н. Г., Коншин М. Е., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 159—161

Разработан препаративный способ получения 9-фенилакридина (**I**) на основе 2-аминотрифенилкарбинола (**II**) и обсужден механизм р-ции. Кипятят 5 мин. 1 *г* **II** в 1 *мл* $C_6H_5NO_2$, по охлаждении добавляют 15 *мл* 10%-ной HCl, отгоняют $C_6H_5NO_2$ с водяным паром и добавлением 10%-ной NaOH выделяют **I**, выход 93,85%, т. пл. 184—185,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 227—228°. Сообщение XXII см. РЖХим, 1956, 3818. Р. Ж.

54469. Синтез 5,6-бензпирроколина. Робертс, Гейтс, Бокелхейд (A synthesis of 5,6-benzopyrrocoline. Roberts Edward M., Gates Marshall, Boekelheide V.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1443—1447 (англ.)

Предложен новый способ синтеза 5,6-бензпирроколина (**I**) из этилового эфира 2-хинолилпировиноградной к-ты (**II**) через 1-(2-хинолил)-пропандиол-2,3 (**III**). Строение **I** подтверждено гидрированием в додекагидропроизводное **I** (**IV**). При попытке восстановления **II** $LiAlH_4$ образуется амфотерное неустойчивое в-во $C_{12}H_9$-NO (**V**), предположительно имеющее строение 2-или 3-окси-5,6-бензпирроколина. Кроме того, синтезирован 2,5-диметил-1(2-карбметоксифенил)-пиррол (**VI**) и произведена попытка его циклизации в 3-метил-7-окси-5,6-бензпирроколин. К 20 *г* К-соли енольной формы **II** в 50 *мл* CH_3OH по каплям прибавляют 3 *г* $NaBH_4$ в 150 *мл* CH_3OH, кипятят 3 часа, в вакууме удаляют р-ритель, остаток обрабатывают 50 *мл* воды, 25 *мл* 40%-ного NaOH и получают **III**, выход 52%, т. пл. 115—116° (из бзл.); пикрат, т. пл. 162—163°. Р-р 250 *мг* **III** в 5 *мл* 47%-ной HBr кипятят 7 час., обрабатывают Na_2CO_3 до щел. р-ции и отгоняют с паром **I**, выход 85%, т. пл. 108—108,5° (из водн. сп.). Приведены данные УФ-спектра поглощения. Гидрирование **I** проводят в спирт. р-ре над Pt (из PtO_2), при разделении пикратов выделяют пикраты двух диастереоизомеров **IV** с т. пл. 146—147° и 169—170° (из сп.). Смесь

12,5 г II, 250 мл тетрагидрофурана, 2,2 г $LiAlH_4$ кипятят 2 часа, после разложения и подкисления экстрагируют эфиром, нейтрализуют виннокислым K-Na и NaOH и получают дигидрат V, выход 34%, т. пл. 66—68° (из водн. сп.); моногидрат, т. пл. 95—97°, пикрат, т. пл. 141—142° (из сп.); перхлорат, т. пл. 145—146° (из сп.); ацетат, т. пл. 110—111° (из сп.). Смесь 5 г ацетонилацетона, 6,6 г метилового эфира антраниловой к-ты, 5 мл CH_3COOH и 20 мл C_6H_6 кипятят 3 часа и получают VI, выход 69%, т. кип. 116—120°/5 мм, $n^{20}D$ 1,5518 При омылении выделена K-соль 2,5-диметил-1-(2-карбоксифенил)-пиррола (VII, к-та), т. пл. 273—274° (из CH_3OH-этилацетата). При попытке циклизации VI путем кипячения 3 часа смеси 25 мл толуола, 8 г VI и 4 г $NaNH_2$ получают 2 г амида VII, т. пл. 129—130° (из водн. сп.) Ю. В.

54470. **Гетероциклические соединения с конденсированными ядрами из 3-карбэтоксипиперидонов-4. Балиа, Экамбарам** (Fused heterocyclic compounds from 3-ethoxycarbonyl-4-piperidones. Baliah V., Ekambaram A.), Current Sci., 1955, **24**, № 9, 301 (англ.)

Описан синтез 1',2',5',6'-тетрагидро-7-окси-2',6'-дифенилпиридо-(3',4'-3,4)-кумарина (I) из 3-карбэтокси-2,6-дифенилпиперидона-4 (II) и резорцина (III). К смеси 3,2 г II и 1,1 г III добавляют при размешивании 5 мл конц. H_2SO_4 и через ~12 час. выливают в ледяную воду; выход I 84%, т. пл. 249—250° (разл., из сп.); 7-ацетильное производное I, т. пл. 307—309° (из C_5H_5N). Ю. В.

54471. **Замещенные 1,10-фенантролины. VIII. 2- и 3-фенильные производные. Кейс, Сасин** (Substituted 1,10 phenanthrolines. VIII. 2-and 3-phenyl derivatives. Case Francis H., Sasin Richard), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1330—1336 (англ.)

Реакцией Скраупа получен 2-фенил-1,10-фенантролин (I) из глицерина (II) и 8-амино-2-фенилхинолина (III). 2,9-дифенил-1,10-фенантролин (IV) образуется по измененной р-ции Скраупа из III и коричного альдегида (V). 3-фенил-8-нитрохинолин (VI) [получен из о-нитроанилина (VII), параформальдегида (VIII) и фенилацетальдегида (IX)] при восстановлении дает 3-фенил-8-аминохинолин (X), который с акролеином (XI) образует 3-фенил-1,10-фенантролин (XII). При действии $C_2H_5OOCCH(C_6H_5)CHO$ на амины: 8-аминохинолин (XIII), 8-амино-6-фенилхинолин (XIV) и о-фенилендиамин (XV) получают соответственно 4-окси-3-фенилфенантролин (XVI), 4-окси-3,5-дифенилфенантролин (XVII) и 4,7-диокси-3,8-дифенилфенантролин (XVIII). 3,8-дифенил-4,7-дибром-1,10-фенантролин (XIX) переведен в 3,8-дифенил-1,10-фенантролин (XX). При действии C_6H_5Li на 4,7-диметил-1,10-фенантролин (XXI) и на 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (XXII) получают соответственно 4,7-диметил-2,9-дифенил-1,10-фенантролин (XXIII) и 2,4,7,9-тетрафенил-1,10-фенантролин (XXIV). 0,05 моля III, 9 г мышьяковой к-ты (XXV), 24 мл конц. H_2SO_4, 8 мл воды, 0,2 моля II выдерживают при 140° 2 часа и нейтрализуют р-ром NaOH, выход I 23,4%, т. пл. 104° (из петр. эф.). К 14,6 г III, 18 г XXV и 40 мл 85%-ной H_3PO_4 при 100° прибавляют 16 г V (т-ра <120°), нагревают при 120—135° 2 часа и выделяют IV, выход 1,2 г, т. пл. 185—186° (из бзл.). Аналогично из 13,5 г VII, 13,5 г XXV, 42 мл конц. H_2SO_4, 12 мл воды и 32 г 1,3-диацетокси-2-фенилпропан-2-ола получают VI, выход 1,2 г, т. пл. 116—117° (из CH_3OH). К смеси 200 мл конц. HCl, 13,8 г VII, 11,5 г XXV и 10 г безводн. $ZnCl_2$ прибавляют при нагревании суспензию 9 г VIII в 55,2 г 50%-ного р-ра IX в спирте, выделяют VI, выход 3,5 г, т. пл. 105° (из CH_3OH). 10,5 г технич. VI в 100 мл 50%-ной CH_3COOH восстанавливают 6,5 г Fe при 60°, выделяют X, выход 7,5 г, т. пл. 74—75° (из петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 147—148° (из CH_3OH). Аналогично IV из 5,8 г X, 8 г XXV, 40 мл 85%-ной H_3PO_4 и 13,8 мл XI получают XII, выход 1,7 г; пикрат (XIIа), т. пл. 221—222° (из 2-этоксиэтанола); хлоргидрат (получен из XIIа, воды и конц. HCl), т. пл. 210—211° (из абс. сп.). XVI образуется из 0,3 моля XIII, 0,3 моля $C_2H_5OOCCH(C_6H_5)$-CHO и 2 капель лед. CH_3COOH при стоянии (3 дня), выход 42%, т. пл. 235—236° (из сп.). 20 г PCl_5, 30 г $POCl_3$ и 0,04 моля XVI кипятят 3 часа и выделяют 4-хлор-3-фенил-1,10-фенантролин (XXVI), выход 25,9%, т. пл. 149—150° (из бзл.-петр. эф.). Из PBr_3 и XVI (130°, 4 часа) получают 4-бром-3-фенил-1,10-фенантролин (XXVII), выход 22,3%, т. пл. 158—159° (из бзл.-петр. эф.). 3 г XXVII в 10 мл 10%-ного р-ра NaOH в 50 мл абс. спирта гидрируют в присутствии 1 г скелетного Ni, получают дигидросоединение $C_{18}H_{14}N_2$ (XXVIIа), т. кип. 235—238°/1 мм; пикрат XXVIIа идентичен XIIа. Аналогично XVI из XV (0,5 моля) получают XVIII, выход 33,5%, т. пл. 337—338° (из сп.). Аналогично XXVI получают из XVIII 4,7-дихлор-3,8-дифенил-1,10-фенантролин, выход 26,7%, т. пл. 235—236° (из бзл.). Аналогично XXVII из XVIII получают XIX, выход 18,4%, т. пл. 240—241° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично XXVIIа из XIX получают XX, выход 59%, т. пл. 190—191° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично XVI из XIV получают XVII, выход 29,3%, т. пл. 248—249° (из сп.). Из 1 моля 8-амино-4-метилхинолина и 2 молей метилвинилкетона получают XXI, выход 16,8%, т. пл. 191—192°. Аналогично IV из 13,5 г 8-амино-4-фенилхинолина, 17 г XXV, 57 г 85%-ной H_3PO_4, 15 г β-хлорпропиофенона выделяют XXII, выход 58,8%, т. пл. 216—217° (из бзл.). Эфирный р-р C_6H_5Li с XXI в атмосфере N_2 образуют XXIII, выход 33%, т. пл. 259—260° (из бзл.). Аналогично из XXII получают XXIV, выход 29,3%, т. пл. 318—319° (из бзл.). Сообщение VII. см. РЖХим, 1955, 31653. Ю. Р.

54472. **Взаимодействие ацетилацетона, бензохинона и пиридина. Ислам, Рафаэл** (The interaction of acetylacetone, benzoquinone and pyridine. Islam A. M., Raphael R. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 50, 1635—1636 (англ.)

Для соединения (I) (т. пл. >360°), получаемого при конденсации бензохинона (II) ацетилацетона и пиридина в условиях, описанных ранее (Ionescu, Bull. Soc. chim. France, 1927, **41**, 1094), предложено строение (III). В цитированной работе I ошибочно приписано строение замещ. индацена. I синтезирован с хорошим выходом также при замене II на хлоранил. И. Л.

54473. **Реакция 1-(нитрофенил)-пиразола со щелочами. Кроккер, Холл** (Reaction of 1-(nitrophenyl) pyrazoles with alkali. Crocker H. P., Hall R. H.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4489—4491 (англ.)

При очистке 1-(2,4-динитрофенил)-пиразола (I) хроматографированием на Al_2O_3 в C_6H_6 замечено, что при этом также и чистые образцы I разлагаются на пиразол (II), выход 65%, и 2,4-динитрофенолят-Na (III), выход 89%. Разложение происходит, очевидно, вследствие присутствия в Al_2O_3 следов щелочи. Образцы Al_2O_3, обработанные к-той, оказались менее эффективными. С водн. NaOH на холоду I устойчив, но быстро расщепляется при нагревании с водно-спирт. NaOH на II и III. При кипячении (5 мин.) I с $NaOCH_3$ в CH_3OH выделен II и 2,4-динитроанизол (выход 98%). 1-п-нитрофенилпиразол как над Al_2O_3, так и с $NaOCH_3$ в условиях I не изменяется. Нуклеофильное замещение пиразолонового кольца —OH-или —OCH_3-группой обуслов-

лено наличием в **I** двух NO_2-групп в орто-, пара-положениях бензольного кольца. М. Л.

54474. **Действие хлорангидридов кислот на циклические 1,3-дикарбонильные соединения в присутствии $AlCl_3$ и пиридина. Логеман, Лаурна, Цамбони** (Über die Einwirkung von Säurechloriden auf cyclische 1,3-Dicarbohylverbindungen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Pyridin. Logemann Willy, Lauria Franco, Zamboni Valentino), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 620—623 (нем.)

3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидин (**I**) и 1,3-диоксогидринден (**II**) с C_6H_5COCl в присутствии $AlCl_3$ образуют С-бензоильные производные, ИК-спектр которых не показывает наличия внутрикомплексных соединений (ср. действие хлорангидридов алифатич. к-т на **I**, РЖХим, 1956, 25707). При бензоилировании **I** в присутствии пиридина также получается С-производное, а не эфир енола. В р-р 25,2 *г* **I** и 15,4 *г* C_6H_5COCl в 200 *мл* $CHCl_3$ на холоду вносят 20 *г* $AlCl_3$ и кипятят 12 час. Из выделенной Na-соли 4-бензоил-**I**, т. пл. 205° (из воды), при подкислении получают 4-бензоил-**I** (**Ia**), т. пл. 100—101° (из CH_3OH). Р-р 25,2 *г* **I** и 11,6 *мл* C_6H_5COCl в 200 *мл* пиридина через 12 час. выливают в воду и отфильтровывают 23 *г* пиридиновой соли **Ia**, т. пл. 167—168° (из сп.), которая со спирт. HCl дает **Ia**. Из 14,6 *г* **II**, 15,5 *г* C_6H_5COCl в 160 *мл* $CHCl_3$ и 24 *г* $AlCl_3$ (90°, 4 часа) после отгонки $CHCl_3$, выливания остатка в воду, содержащую немного разб. HCl, и экстрагирования этилацетатом получают $Al(C_{16}HO_3)_3$, т. пл. 174° (из бзл.), из которой нагреванием с р-ром HCl в CH_3OH выделяют свободный 2-бензоил-**II**, т. пл. 109°. Аналогично **Ia** из **I** и C_3H_7COCl в пиридине получают ~20 *г* неочищ. соли, т. пл. 178—180° (из *изо*-C_3H_7OH), которая с C_2H_5ONa в спирте дает Na-соль 4-бутирил-**I**, т. пл. 121—122° (из воды), идентичную с солью, полученной с помощью $AlCl_3$. Б. Д.

54475. **Нитрозоимидазолы. Получение 4(5)-амино-2,5 (4)-дифенилимидазола. Сообщение III. Кузмано, Руччa** (Sui nitrosoimidazoli. Preparazione del 4-(o-5) ammino-2-5-(o-4) difenilimidazolo. Nota III. Cusmano Sigismondo, Ruccia Michele), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 11, 1339—1345 (итал.)

Восстановлением 4(5)-нитрозо-2,5(4)-дифенилимидазола (**I**) получен 4(5)-амино-2,5(4)-дифенилимидазол (**II**), хлоргидрат и пикрат которого идентичны таковым соединения, полученного ранее (сообщение II, РЖХим, 1956, 50759) при кислотном гидролизе продуктов конденсации **I** с цианацетофеноном, ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном. **I** устойчив к к-там и щелочам даже при длительном кипячении. К измельченной смеси 1 *г* **I** и 5 *г* $SnCl_2$ добавляют понемногу 8 *мл* конц. HCl, через 2 часа разбавляют водой, подщелачивают 10%-ным р-ром KOH (лед), извлекают эфиром, упаривают, получают **II**, т. пл. 162° (разл., из бзл.). Через охлажд. р-р 5 *г* **I** в 25 *мл* спирта и 30 *мл* конц. NH_4OH пропускают H_2S (1 час), разбавляют равным объемом воды, через несколько часов отделяют **II**; хлоргидрат, т. пл. 250°; ацетильное производное, т. пл. 216—217° (из этилацетата); бензилиденовое производное, т. пл. 210° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 220° (разл.). Л. Я.

54476. **О гидролизе 2-(N-фенил-N-бензиламинометил)-имидазолина. Бучковский** [O hydrolizie 2-(N-fenylo-N-benzylo-aminometylo)-imidazoliny. Buczkowski] Z. Acta Polon. pharmac., 1955, 11, Dodatek: Pam. II Ogolnopolsk. Zjazdu nauk. Pol. towarz. farmac. Łodzi, 31—32 (польск.; рез. русс., англ.)

Установлено, что 2-(N-бензил-N-фениламинометил)-идазолин при кипячении с водой (30 мин.) гидролизуется с образованием N-фенил-N-бензиламиноацетилэтилендиамина, т. пл. 73—75°; хлоргидрат, т. пл. 192—194°. W. Tuszko.

54477. **Синтез 6-аминоиндазолсульфо-5-кислоты. Сюро** (Synthèse de l'acide amino-6 indazole sulfonique-5. Sureau Robert), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 101—102 (франц.)

В дополнение к серии ранее полученных к-т (Bull. Soc. chim. France, 1950, 466; РЖХим, 1956, 46982), осуществлен синтез 6-аминоиндазолсульфо-5 к-ты (**I**). 5-хлор-4-нитро-2-ацетиламинотолуол (**II**) при нагревании с Na_2S_2 в спирте образует 2,2'-динитро-4,4'-диацетиламино-5,5'-диметилдифенилдисульфид (**III**), который омылением ацетильного остатка H_2SO_4 превращен в диамин (**IV**). Диазотирование последнего с $NaNO_2$ приводит к 6,6'-динитродииндазил-5,'5-дисульфиду (**V**), переходящего при окислении в 6-нитроиндазолсульфо-5 к-ту (**VI**). При восстановлении **VI** получена **I**. Строение **I** подтверждают превращением в индазолсульфокислоту. 665 *г* **II** в 2250 *мл* спирта нагревают 2 часа с р-ром 396 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, 53 *г* S в 300 *мл* воды, получают **III**, выход 83%. 140 *г* **III** в 240 *мл* H_2SO_4 (66° Bé) и 280 *мл* воды нагревают 3—4 часа, охлаждают, нейтрализуют 600 *мл* NaOH (48° Bé), получают **IV**, выход 115 *г*, т. пл. 228—229° (из CH_3COOH). 110 *г* **IV** в 200 *мл* горячей воды смешивают с 180 *мл* конц. HCl, охлаждают до 5—10°, прибавляют 84 *мл* 50%-ного р-ра $NaNO_2$ (2 мин.), через 10 мин. фильтрат вливают в нагретый до 60° р-р 205 *г* кристаллич. CH_3COONa, 5 *мл* HCl в 2,5 *л* воды, получают **V**, выход 110 *г*, т. пл. 236—237° (из CH_3COOH). Вносят порциями 60 *г* **V** в 225 *мл* HNO_3 (48° Bé) при 40—45°, перемешивают 2 часа, выливают в 800 *мл* воды, фильтрат упаривают, получают **VI**, выход 30 *г* (из воды). Из маточного р-ра с K_2CO_3 выделяют K-соль **VI**. 25 *г* **VI** вносят постепенно в смесь 200 *мл* воды, 40 *г* Fe-порошка, 2 *мл* конц. HCl при 90°. Через 30 мин. нейтрализуют Na_2CO_3, фильтрат подкисляют, получают **I** (кристаллы, из воды). М. Л.

54478. **Исследование производных аминогидантоина и родственных соединений. II. 1-амино-2-тиогидантоин. Уода, Такаи, Накамура** (Aminohydantoin 誘導體並びにその關連化合物に關する研究. 第2報. 1-Amino-2-thichydantoin に就いて. 卯尾田秀隆, 高井明, 中村善之助), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 6, 672—674 (япон.; рез. англ.)

Описан синтез 1-амино-2-тиогидантоина (**I**). При сплавлении 6,2 *г* хлоргидрата этилового эфира гидразинуксусной к-ты (**II**) с 4,7 *г* KCNS (**III**) при 120° получают 2—3 *г* $NH_2C(=S)N(NH_2)CH_2COOC_2H_5$ (**IV**), т. пл. 130°. **IV** при действии разб. минер. к-т циклизуется, и при последующем подщелачивании выделяется **I**, т. пл. 188° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 168°. **I** можно получить непосредственно при длительном нагревании смеси **II** и **III** при высокой т-ре. При действии на 0,3 *г* **IV** C_6H_5CHO образуется 0,4 *г* этилового эфира N^1-тиокарбаминил-N^2-бензилиденгидразинуксусной к-ты (**V**), т. пл. 157—158°; **V** при омылении дает N^1-тиокарбаминил-N^2-бензилиденгидразинуксусную к-ту (**VI**), т. пл. 175—180°. **V** и **VI** при циклизации образуют N-бензилиден-1-амино-2-тиогидантоин (**VII**), т. пл. 232—233°. **VII** получается также из C_6H_5CHO и HCl-соли **I**; при действии HCl **VII** образует **I**·HCl. При действии H_2O_2 и щелочи **VII** превращается в N-бензилиден-1-аминогидантоин, т. пл. 244—245°, который можно получить при действии C_6H_5CHO на соли аминогидантоина. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16100. Л. К.

54479. **2-тиогидантоин-5-уксусная кислота — аминокислотный антиметаболит. Переньи** (Egy aminosav-antimetabolit, a 2-tio-hidantoin-5-ecetsav. Perényi László), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 12, 398—399 (венг.; рез. нем.)

Синтезирована 2-тиогидантоин-5-уксусная к-та (I), тормозящая рост и метаболизм *Lactobacillus casei* при конц-ии 0,8 *мг/мл*. Действию I препятствует L-аспарагиновая к-та и аспарагин, индексы торможения (Wooley D. W., A Study of Antimetabolites. Wiley, Newyrk, 1952) соответственно 3,1 и 0,33. I не действует на *Mycobact. tbc.* $H_{37}R_V$. Р-р 0,5 моля тиомочевины и 0,5 моля малеиновой к-ты в 400 *мл* воды кипятят ~2 часа, отфильтровывают I, выход 70%, т. пл. 274—276° (испр.; разл.; дважды из воды). При щел. гидролизе I образуются $HOOCCH(NH_2)CH_2COOH$, NH_3, H_2S и CO_2. I дает с нингидрином цветную р-цию (красное окрашивание).

И. А.

54480. **Исследование в ряду пиримидина. Действие хлора на меркаптопиримидины. Синтез 4,5-диметилцитозина. Цзи Юй-фен, Лин Юй-чэнь** (嘧啶的研究: 氯對硫醇嘧啶的作用. 2酮4氨基-5,6-二甲基1,2-二氫-嘧啶的合成. 紀育豐, 凌育宸), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. Sinica, 1955, **21**, № 4, 385—400 (кит.)

Описаны 2 метода синтеза 4,5-диметилцитозина (I). Конденсация тиомочевины с этиловым эфиром метилацетоуксусной к-ты в абс. спирте в присутствии C_2H_5ONa приводит к 2-*тио*-4,5-диметил-6-оксипиримидину, т. пл. 279—280°, который этилируется C_2H_5J (C_2H_5ONa) в 2-этилмеркапто-4,5-диметил-6-оксипиримидин, т. пл. 155—156°, последний с $POCl_3$ образует 2 этилмеркапто-4,5-диметил-6-хлорпиримидин (II), т. кип. 136—140°/8 *мм*, 145—150°/12 *мм*, 155—160°/14 *мм* и 162—164°/18 *мм*. Действие спирт. NH_3 на II при 140—150° приводит к 2-этилмеркапто-4,5-диметил-6-аминопиримидину, т. пл. 90—91°. II реагирует с CH_3ONa в CH_3OH с образованием 2-этилмеркапто-4,5-диметил-6-метоксипиримидина (III), т. кип. 138°/5 *мм*, 140°/6 *мм*, 146°/10 *мм*, 145—150°/11 *мм* и 154°/16 *мм*. II и III при действии Cl_2 окисляются в сульфоны. Суспензию II в воде насыщают Cl_2 при охлаждении и получают 2-этилсульфонил-4,5-диметил-6-хлорпиримидин (IV), т. пл. 78,5°. Подобно этому III переходит в 2-этилсульфонил-4,5-диметил-6-метоксипиримидин (V), т. пл. 65—66°. Однако действие Cl_2 на III в водн. CH_3OH приводит к этилсульфонилхлориду, т. кип. 78/15 *мм*, 2-хлор-4,5-диметил-6-метоксипиримидину, т. пл. 65°, V и 4,5-диметилурацилу, т. пл. 296°. IV с спирт. NH_3 дает 2 этилсульфонил-4,5-диметил-6-аминопиримидин, т. пл. 134—135°, который при кипячении с разб. HCl переходит в I, т. пл. 334—335°. V с разб. NaOH дает 2-кето-5,6-диметил-4-метокси-1,2-дигидропиримидин, т. пл. 230—231°, переходящий при нагревании со спирт. NH_3 при 160—170° в I.

Б. Д.

54481. **Действие ультрафиолетового облучения на 2-оксо-4-арил-5-карбэтокси-6-алкил-1,2,3,4-тетрагидропиримидины. Раттер, Густафсон, Батт** (Effect of ultraviolet radiation on 2-oxo-4-aryl-5-carbethoxy-6-alkyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidines. Rutter Henry A., Jr, Gustafson Lillie V., Batt William G.), J. Franklin Inst., 1955, **260**, № 4, 329—330 (англ.)

В продолжение предыдущего сообщения (см. РЖХим, 1955, 43090), исследовано отношение 2-оксо-4-арил-5-карбэтокси-6-трифторметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидинов к облучению УФ-светом в спирт. р-ре. Найдено, что 2-оксо-4-(3′,4′-диэтоксифенил)-5-карбэтокси-6-трифторметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин при этом не изменяется, также как и его аналог с CH_3-группой в положении 6. Наоборот, 2-оксо-4-(2′-нитрофенил)-5-карбэтокси-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин легко подвергается фотореакции. Следовательно, на чувствительность к УФ-свету в данном случае влияет не замена CH_3-группы-6 на CF_3, а присутствие орто-NO_2-группы в ариле. Мета- и пара-NO_2-группа в ариле фотореакции не содействуют.

А. К.

54482. **Синтетические антиспазмодики. I. Некоторые 1,1-диарил-3-(4′-метил-1′-пиперазино)-1-пропены. Саймерман-Крейг, Гаррисон** (Synthetic antispasmodics. I. Some 1,1-diaryl-3-(4′-methyl 1′-piperazino)-1-propenes. Cymerman-Graig J., Harrisson R. J.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 3, 378—384 (англ.)

Основания Манниха [3-(4′-метил-1′-пиперазино)-1-фенилпропан-1-он (I) и 3-(4′-метил-1′-пиперазино)-1-α-тиенилпропан-1-он (II)], полученные из 1-метилпиперазина (III) и HCHO с ацетофеноном (IV) и 2-ацетилтиофеном (V) соответственно, конденсируются с C_6H_5MgBr и α-тиенилмагнийбромидом (VI), образуя 1,1-дифенил-3-(4′-метил-1′-пиперазино)-пропан-1-ол (VII), 1,1-ди-α-тиенил-3-(4′-метил-1′-пиперазино)-пропан-1-ол (VIII) и 3-(4′-метил-1′-пиперазино)-1-фенил-1-α-тиенилпропан-1-ол (IX). При дегидратации VII, VIII и IX образуют 1,1-дифенил-3 (4′-метил-1′-пиперазино)-проп-1-ен (X), 1,1-ди-α-тиенил-3-(4′ метил-1′-пиперазино)-проп-1-ен (XI) и 3-(4′-метил-1′-пиперазино) -1-фенил-1-α-тиенилпроп-1-ен (XII). Дихлоргидраты (ДХГ) и диоксалаты (ДО) XII представляют смесь геометрич. изомеров. VII—XII обладают антиспазмотич. активностью. К кипящему р-ру 0,045 моля ДХГ III (IIIa) и 0,06 моля параформальдегида в 35 *мл* спирта по каплям прибавляют 0,054 моля V в 15 *мл* спирта, нагревают 2 часа, концентрируют, выделяют ДХГ II (IIa), выход 66%, т. пл. 222° (из CH_3OH); дипикрат II, т. пл. 256° (из 2-этоксиэтанола (XIII)). При перегонке II выделены при обработке HCl IIa; при обработке $C_6H_5NHNH_2$ — 2-тиенилпиразолин, выход 5 *г*, т. пл. 102,5° (из 95%-ного сп.). Охлажд. р-р VI (из 0,06 моля 2-бромтиофена, 0,06 моля Mg в 25 *мл* эф.) и р-р 0,02 моля II в 25 мл эфира кипятят 7 час. в атмосфере N_2, выделяют после перегонки 20% II, т. кип. 87—89°/0,04 *мм*, $n^{15}D$ 1,5503, и VIII, выход 41%, т. кип. 150—155°/0,04 *мм*, $n^{16}D$ 1,5986; ДХГ VIII (VIIIa), т. пл. 194° (разл.; из сп.); ДО VIII, т. пл. 224° (разл.). В р-р VIII в $CHCl_3$ пропускают сухой HCl, выделяют эфиром ДХГ XI (XIa), т. пл. 132°, и ДХГ XI (XIб), т. пл. 191° (из сп.-эф.); ДО XI, т. пл. 213—214° (разл.; из сп.). Аналогично II получают из IIIa, параформальдегида и IV в абс. спирте ДХГ I (Ia), выход 63%, т. пл. 197°; I, т. кип. 50—56°/0,05 *мм*, т. пл. 40—41°, $n^{19}D$ 1,5451; дипикрат I, т. пл. 264° (из XIII). Аналогично VIII образуется VII из C_6H_5MgBr и Ia при кипячении в эфире (3 дня); разлагают р-ром NH_4Cl и конц. NH_4OH выделяют 24% I; X, выход 2%, т. кип. 120—140°/0,01 *мм*, т. пл. 63°, $n^{19}D$ 1,5837, и VII, выход 52%, т. кип. 148—154°/0,01 *мм*, т. пл. 117—119° (из петр. эф.); ДХГ VII (VIIa), т. пл. 221°; ДО, т. пл. 210°; дипикрат, т. пл. 236° Если разлагают р-ром NH_4Cl, подкисляют конц. HCl, экстрагируют эфиром, водн. слой подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH, прибавляют NH_4Cl, то выделяют 30% I и X, выход 59%; ДХГ, т. пл. 232° (разл.; из сп.); дипикрат X, т. пл. 241° (из XIII). Аналогично VIII конденсируют IIa с C_6H_5MgBr при кипении (48 час.) и выделяют: 1) 17% II, 2) XII, выход 27%, т. кип. 124—126°/0,005 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,5865. XII, кристаллизуясь из петр. эфира, дает изомер А (XIIa); ДХГ, т. пл. 216°; ДО, т. пл. 208°, и изомер Б (XIIб), т. кип. 170°/0,05 *мм*; ДХГ, т. пл. 220°; ДО XIIб, т. пл. 201°; 3) IX, выход 25%, т. кип. 172—180°/0,005 *мм*, т. пл. 74—75° (из петр. эф.), $n^{17,5}D$ 1,605; ДХГ, т. пл. 195—197°. Приведены данные УФ-спектров IIa, XIa, XIб, Ia, ДХГ X, ДХГ XIIa, ДХГ XIIб.

Ю. Р.

54483. **Новый синтез альдегидов и его применение в характеристике органических галоидных соединений. Фейлс** (A new aldehyde synthesis and its use in the characterization of organic halides. Fales Henry M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5118—5121 (англ.)

6-метил-3-*п*-толил-3,4-дигидрохиназолин (I) [получен

из n-толуидина (II), CH_2O и HCOOH] и CH_3J в C_6H_6 образуют иодметилат I (Ia), который присоединяет по месту двойной связи алифатич. и ароматич. реактивы Гриньяра RMgX с образованием замещ. тетрагидрохиназолинов. При гидролизе последних получают альдегиды, содержащие лишний атом C типа RCHO, которые непосредственно превращают их в 2,4-динитрофенилгидразоны (ДНФГ). Применение RLi приводит к уменьшению выхода. Р-ция I с CH_3MgJ или CH_3Li не дает удовлетворительных результатов; Ia, вероятно, помогает этим р-циям, увеличивая полярность связи. Найдено, что при окислении 6-метил-3-n-толил-1,2,3,4-тетрагидрохиназолина, т. пл. 141—151° [получен из N-(2-амино-5-метилбензил)-n-толуидина и CH_2O] MnO_2 в C_6H_6 эфире (1 : 1) получают I, выход 81%, т. пл. 158° (из лигр.). Применение C^{14}-формальдегида позволит получать альдегиды, меченные в CHO группе. 428 *г* II, 325 *мл* 37%-ного CH_2O, 394 *мл* 88%-ной HCOOH нагревают 2 часа, подщелачивают NaOH, отгоняют с паром, из остатка эфиром выделяют I, выход 109 *г*, т. пл. 158—160° (из сп. или CH_3OH); Ia, т. пл. 272—274° (из сп. или воды). 1—3 капли галоидалкила размешивают с Mg в абс. эфире, добавляют Ia, и после р-ции, 5 *мл* спирта и 2 *мл* разб. H_2SO_4, быстро фильтруют, добавляют р-р 2,4-динитрофенилгидразина (III), выделяют ДНФГ. Если реактив Гриньяра образуется в виде масла, лучшие результаты получают при добавлении Ia вместе с галоидалкилом к Mg в эфире. Получены следующие ДНФГ (перечисляются альдегид, выход в % т. пл. в °С): CH_3CHO (IV), 78, 147; n-C_4H CHO, 87, 106; $C_6H_5CH_2CHO$, 74, 120—121: n-$C_{12}H_{25}CHO$, 73, 107—108; $C_2H_5(CH_3)CHCHO$, 34, 128; $(CH_3)_2CHCHO$, 45, 183; C_6H_5CHO, 95, 237; n-$CH_3OC_6H_4CHO$, 80, 253; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CHO$ (из 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3MgBr$), 34, 198 (из 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3Li$ + MgJ), 23; HCHO, 94, 165—166; C_6H_5CHO (из C_6H_5Li), 29, 237; o-$CH_3OC_6H_4$-CHO, —, 249; циклопентаналь, —, 158; 2,6-$(CH_3)_2$-C_6H_3CHO, —. 252; бифенил-4-альдегид,—, 242—243; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3CHO$, —, 228—229, n-ClC_6H_4CHO, 63, 266—268; β-$C_{10}H_7CHO$, 62, 270. 1,6-диметил-2-фенил-3-n-толил-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин (V) получают из Ia и C_6H_5MgBr, гидролизуют водн.-спирт. NH_4Cl, удаляют эфир, нагревают, фильтруют, т. пл. 105° (из петр. эф.); к фильтратам от IV и V добавляют ацетон для осаждения III, подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH, добавляют $C_6H_5SO_2Cl$, получают N-(3-метил-6-метиламинобензил) -n-толуидиндибензолсульфонамид, т. пл. 159—161° (из сп.). Ю. Р.

54484. Декарбоксилирование пиразиниийбетаиновых солей. Хорт, Шпёрри (The decarboxylation of pyrazinium betaine salts. Hort Eugene V., Spoerri Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5898—5899 (англ.)

При взаимодействии 2,5-диметилпиразина (I) с α-галоидокислотами, вместо ожидаемых бетаиновых солей, происходит выделение CO_2 и образуются декарбоксилированные четвертичные соли пиразиния. Р-ция I с иод-(II) и бром-(IIa)-уксусными к-тами в различных р-рителях и без них приводит соответственно к иодистому (III) и бромистому (IIIa) 1,2,5-триметилпиразинию. Хлоруксусная к-та (IIб) реагирует с I в более жестких условиях также с выделением CO_2 с образованием лишь смолистых продуктов. α Бромпропионовая к-та (IV) с I медленно дает бромистый 1-этил-2,5-диметилпиразиний (V); α-галоидмасляные к-ты и высшие гомологи практически не реагируют. Скорость описанных р-ций резко повышается при применении полярных р-рителей, в частности CH_3COOH, по сравнению с неполярными. Пиразин и хиноксалин с IIa выделяют CO_2, образуя смолистые в-ва неустановленного строения. Р-р 36,5 ммоля II в 560 ммолях I оставляют на 46,6 часа, осадок промывают C_6H_6 и ацетоном, выход III 10,4 ммоля, т. пл. 235° (разл., из $н$-C_3H_7OH). Аналогично из 60 ммолей IIa и 695 ммолей I через 99,3 часа выделяют IIIa, выход 33,6%, т. пл. 222° (разл., из $н$-C_4H_9OH). Из 72,8 ммоля IIa и 77,8 ммоля I в 65 *мл* C_6H_6 за 188 час., выход CO_2 составляет 7,8%, тогда как 69,8 ммоля IIa и 72,2 ммоля I в 62 *мл* $C_6H_5NO_2$ за 146,5 часа дают 25,5% CO_2. Р-р 72,6 ммоля IIa и 89,8 ммоля I в 25 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 2,5 часа при ~100° и добавляют 75 *мл* эфира, выход неочищ. IIIa 87%. Смесь 60,8 ммоля IV и 2,8 ммолей I оставляют на 25,2 часа, выход CO_2 0,75%, затем смесь выдерживают 24 часа при 95—100°, выход V 15,9% (выход CO_2 21,7%), т. пл. 182° (разл., из CH_3OH-эф.). С. Г.

54485. О продуктах реакции хинолиновой кислоты с 1,8-диаминонафталином. Бастич, Голубович (Продукти реакциjе између хинолинске киселине и 1,8-нафталиндиамина перимидин-jединьења). Бастић Боривоjе Л., Голубовић Василиjе Б.), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 5, 317—327 (серб.; рез. англ.)

Конденсацией 1,8-диаминонафталина (I) с ангидридом хинолиновой к-ты (II) получена 2-(перимидил-2′) пиридинкарбоновая-3 к-та (III). Строение III доказано декарбоксилированием III в присутствии $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, приводящим к 2-(перимидил-2′)-пиридину (IV); последний получен также встречным синтезом из I и пиколиновой к-ты (V). При нагревании в присутствии $(CH_3CO)_2O$ III дегидратируется с образованием соответствующего лактама (VI), который получен также из II и I. Лактамное кольцо VI устойчиво к действию спирта конц. NH_4OH и 50%-ного р-ра KOH, но размыкается при действии конц. HCl. Из никотиновой к-ты (VII) и I получен 3-(перимидил-2′)-пиридин (VIII). При нагревании V и I образуется соль (IX), которая при нагревании в присутствии $(CH_3CO)_2O$ дает 1-амино-8-нафтанилид пиколиновой к-ты (X); последний при дальнейшем нагревании переходит в IV. Попытки осуществить р-цию арил- и алкилмагнийгалогенидов с VI не удались. К суспензии 0,95 *г* II в толуоле при 80° прибавляют горячий р-р 0,89 *г* I в толуоле, осадок растворяют в спирте и р-р упаривают, выход III 82%, т. пл. 210°; метиловый эфир III (из III и CH_2N_2), выход колич., т. пл. 151° (из водн. сп.), при 180° переходит в VI. Нагреванием (5—10 мин.) 0,2 *г* III получают VI, выход колич., т. пл. 253—254° (из эф.). Нагреванием 0,59 *г* II и 0,63 *г* I (130—160°, 30 мин.) также получают VI, выход 60%. Смесь хорошо измельченных 0,61 *г* V и 0,79 *г* I нагревают (160—180°, 3—4 часа), растворяют в разб. HCl, нейтрализуют р-ром NH_4OH (1 : 4), выход IV 44%, т. пл. 161° (из сп.-воды); Ag-соль IV; пикрат, т. пл. 217—218° (разл., из сп.). Нагревают (136—145°; 30 мин.) смесь 0,3 *г* III и 0,05 *г* $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ в слабом вакууме, прибавляют 5 *мл* конц. HCl, на следующий день хлоргидрат растворяют в спирте, прибавляют спирт. р-р KOH, нагревают, получают IV. Смесь 1,22 *г* V и 0,79 *г* I нагревают 30 мин. в 20 *мл* толуола, выделившиеся кристаллы растворяют в эфире и р-р упаривают в вакууме; выход IX 85%, т. пл. 111°. 0,2 *г* IX нагревают 10 мин. в присутствии небольшого кол-ва $(CH_3CO)_2O$, прибавляют осторожно воду, а потом разб. р-р NH_4OH, получают X, т. пл. 191° (из сп.). X при нагревании (198°) превращается в IV, т. пл. 161°. Смесь хорошо измельченных 0,61 *г* VII и 0,79 *г* I нагревают (150—210°, 3—4 часа), растворяют в разб. HCl, прибавляют р-р KOH, получают 0,35 *г* VIII, т. пл. 195—197° (из сп.). Х. Г.

54486. Производные тиопегана. Часть VI. Шарма, Сан-Гупта, Наранг (Thiopegan derivatives. Part VI. Sharma Gurdial Mal, Gupta Sen, Narang K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 589—591 (англ.)

При конденсации 2-карбэтоксифенилтиомочевины (I)

с хлорацетоном получены два изомера: 10,11-тиопеган (IIа) и 9,10-тиопеган (IIIа). Конденсация I с другими RCOCHX – R′ (IV) приводит в большинстве случаев к одному изомеру. При щел. гидролизе IIа выделен 2,4-диоксихиназолин, а из IIIа продукт ($C_{11}H_{1?}O_2N_2S$) с т. пл. 190° (из 10%-ного сп.). Строение IIа подтверждено его синтезом из антраниловой к-ты (V) и 2-хлор-4-метилтиазола (VI). Конденсация V с 2-хлор-4,5-диметилтиазолом (VII) и 2-хлор-4-метил-5-карбэтокситиазолом (VIII) приводит соответственно к (IIб) и (IIв),

IIа, IIIа $R = CH_3$, $R' = H$; IIб $R = R' = CH_3$; IIв $R = CH_3$, $R' = COOC_2H_5$

отличных по свойствам от соединений, полученных при конденсации I с IV ($R = R' = CH_3$) и IV ($R = CH_3$; $R' = COOC_2H_5$) соответственно, которые имеют, вероятно, строение, соответствующее ф-ле III. 1 *г* V, 1 *г* VI нагревают 5 мин. при 140—150°, за 30 мин. поднимают т-ру до 160—170°, подщелачивают Na_2CO_3, получают IIа, выход 1,3 *г*, т. пл. 179° (из разб. сп.). Из 0,7 *г* V, 1 *г* VII при 150° аналогично IIа получают IIб, выход 0,9 *г*, т. пл. 172° (из сп.). Из 1,37 *г* V, 2 *г* VIII получают IIв, выход 2,4 *г*, т. пл. 132° (из сп.). Часть V см. РЖХим, 1956, 6943. М. Л.

54487. 1,2,3-бензтриазины. Ван-Хейнинген (1,2,3-Benzotriazines. Van Heyningen Earle), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6562—6564 (англ.)

Р-цией диазотированного метилового эфира антраниловой к-ты (I) с первичными аминами получены 3-R-3,4-дигидро-4-кето-1,2,3-бензтриазины (II). Выходы II значительно улучшаются, если в состав радикала амина входят OH-, R'_2N- или $COOC_2H_5$-группы. I диазотируют в р-ре 3 *экв* разб. HCl. К 300—400 *мл* р-ра, содержащего 1,3 моля диазониевой соли, по каплям при ~0° прибавляют 1- или 2-кратный избыток амина (для диамина избыток 1,3 моля), размешивают 1 час и отделяют II. Перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): CH_3, 27, —, 120—122 (бзл.-петр. эф.); C_2H_5 (IIа), 17, —, 70—71 (петр. эф.); $CH_2{=}CHCH_2$, 50, 105/1,1, —; $HOCH_2CH_2$, 39,5, —, 116—118 (бзл.); $(HOCH_2)_2CH$, 16,5, 117—120/3,3, —; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, 56, —, 61—62 (петр. эф.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 222—224° (сп.-эф.); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, 65, 176/1,6, —, ХГ, т. пл. 226° (разл., из сп.-эф.); $(CH_3)_2N(CH_2)_3$, 78, 178/2,4, —, ХГ, т. пл. 208—210° (разл. из сп.-эф.); $O[(CH_2)_2]_2NCH_2CH_2$, 70, —, 99 (бзл.-петр. эф.), ХГ, т. пл. 230—232 (из CH_3OH-эф.); $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CHCH_3$, 53, 185/1,1, —, ХГ, т. пл. 130—131° (из сп.-эф.); $—CH_2·$ $·CH_2—$(IIб), 11, —, 213—215 (бзл.-петр. эф.); $C_2H_5OOCCH_2$ (IIв), 17,5, —, 98—100 (бзл.-петр. эф.); $HOOCCH_2$, 45, —, 193—194 (получен омылением, NaOH в водн. CH_3OH, IIв). При получении IIа и IIб образуется также в большом кол-ве I (60% в случае IIа), вероятно, вследствие расщепления промежуточного *о*-$CH_3OOCC_6H_4N{=}NNHR \rightleftharpoons$ *о*-$CH_3OOCC_6H_4NHN{=}$ $= NR$ избытком амина. Сочетание диазотированного I с 2-аминопиридином приводит к 2-(*о*-карбметоксифенилазоамино)-пиридину (III), выход 54 *г* (неочищ.), т. пл. 119—121° (из CH_3OH). Смесь 0,102 моля III и 0,1 моля C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 200 *мл* абс. спирта) кипятят 1 час и отфильтровывают II (R = 2-пиридил), выход 70%, т. пл. 189—190°, который с HCl в эфире дает хлоргидрат 2-бензамидопиридина, т. пл. 187—190°. Аналогично III получен 3-(*о*-карбметоксифенилазоамино)-хинолин, выход 43%, т. пл. 128—130° (из CH_3OH), который при циклизации дает II (R = 3-хинолил), т. пл. 188—189°. Действие гидразингидрата на диазотированный I приводит к образованию *о*-карбметоксифенилазида, выход 56,5%, т. кип. 114°/1,9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5722, и I, выход 16%. При р-ции с семикарбазидом получают метиловый эфир *о*-уреидобензойной к-ты, т. пл. 173—176°. Б. Д.

54488. Моно- и *бис*-(азиридинил)-s-триазины. Шефер, Гейган, Кайзер (Mono-and bis-(1-aziridinyl)-s-triazines. Schaefer Fred C., Geoghegan John T., Kaiser Donald W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5918—5922 (англ.)

С целью изыскания новых канцеролитич. средств получен ряд 4,6-ди-замещ.-2-(1-этиленимино)-1,3,5-триазинов (I) и 6-замещ.-2,4-*бис*-(1-этиленимино)-1,3,5-триазинов (II). Синтезы I и II осуществлены одним из двух способов: А) взаимодействием хлористого цианура (III) и этиленимина (IV) получали 4,6-дихлор-2-(1-этиленимино)-1,3,5-триазин (V) или 6-хлор-2,4-*бис*-(1-этиленимино)-1,3,5-триазин (VI) (V выделить из реакционной смеси не удалось). Замещением Cl-атома в V и VI на NH_2, алкиламино, CH_3O-группы получали соответствующие I и II. Б). Действуя на амино-, алкиламино-, метокси- и арил-4,6-дихлор-1,3,5-триазины или соответствующие 2,4-ди-замещ.-6-хлор-1,3,5-триазины IV, получали соответственно II и I. Горячий р-р 0,25 моля III в 50 *мл* ацетона и 75 *мл* диоксана выливали в 200 *мл* ледяной воды. К суспензии III при —10° прибавляли (10 мин.) смесь 0,25 моля IV, 0,25 моля K_2CO_3 и 200 *мл* воды. Смесь выдерживали 20 мин. при —10° и прибавляли смесь 0,5 моля 41%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ и 0,5 моля K_2CO_3 в 175 *мл* воды. Массу размешивали 1,5 часа при 10—20° и коротко при 50° охлаждали до 25° и извлекали $CHCl_3$. Выход 4,6-диметиламино-I < 12%, т. пл. 55—57° (из гексана). Попытки аналогичным способом получить 4,6-диамино-I и 4,6-диметокси-1 оказались безуспешными. К тонкой суспензии 0,25 моля III в 100 *мл* диоксана и 500 *мл* воды прибавляли (25 мин., 0—2°) р-р 0,51 моля IV и 0,5 моля K_2CO_3 в 500 *мл* воды. Смесь размешивали 10 мин. при 1° и осадок экстрагировали кипящей смесью 300 *мл* CCl_4 + 200 *мл* $CHCl_3$. Выделяли VI, выход 47%, т. пл. 145° (разл., из CH_3OH). Равномолекулярные кол-ва VI и соответствующего амина или CH_3ONa конденсировали в воде или CH_3OH при 0—10° в присутствии K_2CO_3. Продукты р-ции извлекали $CHCl_3$. Получены следующие II (приведен заместитель, выход, т. пл. в °C): NH_2, 30, 231 (разл.); CH_3NH —, 38, 128,5—131; $(CH_3)_2N$ —, 73, 67—69° (из бзл.); $(C_2H_5)_2N$ —, 44, 66,5—68 (из гексана); $Cl(CH_2)_2NH$ —, 46, 87—88; CH_3O—, 71, 117—119, попытки получить этим способом *п*-хлоранилино-II, β-нафтиламино-II и *п*-толуидино-II оказались безуспешными. К суспензии 2 молей 2-амино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина в 1600 *мл* ледяной воды прибавляли (1,5 часа) р-р 4,1 моля IV, 4,4 моля NaOH и 1500 *мл* воды. Выдерживали 1 час при 25°, охлаждали до 10° и фильтровали. Выход 6-амино-II, 65%, т. пл. 231° (разл., из CH_3OH—вода 2 : 1). Аналогично получены следующие II (приведены заместитель, выход, т. пл. в °C): C_6H_5 —, (C_6H_6, $(CH_3)_3N$, 50° вместо воды и NaOH), 40, 142° (разл.); CH_3O —, 44, 117—119°. Попытки получить 6-метилфениламино-II не удались. Смесь 0,5 моля 2,4-диамино-6-хлор-1,3,5-триазина, 0,5 моля IV 0,5 моля NaOH и 500 *мл* воды нагревали за 10—15 мин. до 85° и выдерживали 20 мин. Выделяли 4,6-диамино-I, выход 34%, т. пл. 220° (разл., из воды). Аналогично из 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина (55°) получен 4,6-диметокси-I, выход 69%, т. пл. 121—123° (из бзл., гептана). Исходя из 2,4-дихлор-1,3,5-триазина (см. РЖХим, 1955, 11706) и IV, получен 2,4-*бис*-(1-этиленимино)-1,3,5-триазин, выход 59%, т. пл. 147—148° (разл., из C_6H_6). Приведен метод полуколич. определения 1-этилениминотриазиновой структуры взаимодействием с 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ при pH 5,2 и оттитровыванием избытка

$Na_2S_2O_3$ иодом. Этилениминовая группа расщепляется при этом по ур-нию: $RNCH_2CH_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow RNHCH_2CH_2S-SO_3Na$. Приведены кривые титрования синтезированных I и II. Результаты испытаний I и II против рака опубликованы ранее (Buckley и др. Cancer, 1952, 5, 144). В. А.

54489. Синтез некоторых *бис*-(карбаминоилхолин)-дииодидов, обладающих курареподобным действием. Сообщение 1. Полиметилен-*бис*-(карбаминоилхолин)-дииодиды. Делаби, Шабрие, Наже (Synthèse de quelques diiodures de *bis*-(carbamoylcholine) doués d'activité curarisante. 1er mémoire: Diiodures de polyméthylène *bis*-(carbamoylcholine). Delaby Raymond, Chabrier Pierre, Najer Henry), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1616—1622 (франц.)

Описан синтез полиметилен-*бис*-(карбаминоилхолин)-дииодидов $(CH_2)_n[NHOCOCH_2CH_2N(CH_3)_3J]_2$ (I) по схеме: $NH_2(CH_2)_nNH_2$ (II) + 2 $COOCH_2CH_2O$ (III) → $(CH_2)_n[NHOCOCH_2CH_2OH]_2$ (IV) → $(CH_2)_n(NHOCOCH_2CH_2Cl)_2$ (V) → $(CH_2)_n(NHOCOCH_2CH_2J)_2$ (VI) → I. К 1 молю III при наружном охлаждении льдом медленно прибавляют 0,5 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, выдерживают на льду 2 часа и оставляют при ~20° на 4 дня; получают IV ($n=0$) (IVa), выход 90%, т. пл. 163—164° (из абс. сп.). Аналогично получены другие IV (приведены значения n, выход в %, т. пл. в °C): 2, 74, 88,5; 3, 59,67,5—68,5; 4, 76, 99 (из смеси C_6H_6-*изо*-C_3H_7OH); 5, 91, 69; 6, 95, 94 (из воды) (IVб); 7, 53, 84—85 (из воды); 10, 84, 104—105 (из ксилола), а также соединение $[CH(CH_3)CH_2](NHOCOCH_2CH_2OH)_2$. Действием CH_3COCl на IVa получен его диацетат, выход 62%, т. пл. 76° (из смеси абс. сп.-петр. эф. с т. кип. 100—120°; 1 : 4); дибензоат (из IVa и C_6H_5COCl), выход 69%, т. пл. 123—124° (из сп.). К 0,033 моля IVб медленно при охлаждении льдом (т-ра ≤ 10—15°) прибавляют 0,13 моля $SOCl_2$, оставляют на 2 часа на льду и на ночь при ~20°, отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме; получают V ($n=6$), % выход 97, т. пл. 112—113° (из C_6H_6). Аналогично получены другие V (перечислены n, выход в %, т. пл. в °C): 0, 80, 95—96 (из сп.) (Va); 2, 64, 136,5 (из C_6H_6); 3, 65, 87,5 (из C_6H_6); 4, 75, 118,5 (из C_6H_6); 5, 70, 90 (из C_6H_6); 6, 97, 112—113 (из C_6H_6); 7, 88, 90—91 (из сп.); 10, 69, 114 (из C_6H_6), а также соединение $[CH(CH_3)CH_2](NHOCOCH_2CH_2Cl)_2$, выход 62%, т. пл. 94° (из 50%-ного сп.). При действии 2 молей C_2H_5ONa на 1 моль V образуются полиметилен-*бис*-оксазолидоны $(CH_2)_n(COOCH_2CH_2N)_2$ (VII). К охлажд. льдом р-ру 0,01 моля Va в 50 *мл* абс. спирта прибавляют по каплям при т-ре ≤10° р-р C_2H_5ONa (из 0,2 *г-атом* Na и 15 *мл* абс. спирта), оставляют на 20 час. при ~20°, отделяют NaCl, из фильтрата отгоняют спирт, остаток оставляют на 1 час над конц. H_2SO_4 и обрабатывают небольшим кол-вом спирта; получают VII ($n=0$), выход 40%, т. пл. 125—126° (из абс. сп.). Аналогично получены другие VII (приведены значения n, выход в %, т. пл. в °C): 1, 73, 100 (из C_6H_6); 2, 82, 107—108 (из C_6H_6), а также соединение $[CH(CH_3)CH_2](COOCH_2CH_2N)_2$, выход 61%, т. пл. 92°. К р-ру 0,01 моля Va в 50 *мл* безводн. ацетона прибавляют 0,1 моля безводн. NaJ, кипятят 30 час., отгоняют ацетон, остаток, промытый водой, объединяют с эфирной вытяжкой, полученной при экстракции промывной воды эфиром; получают VI ($n=0$) (VIa), выход 58%, т. пл. 111—112° (из C_6H_6). Аналогично получены другие VI (приведены значения n, выход в %, т. пл. в °C): 2, 77, 181—183 (из сп.); 3, 85, 141—144 (из сп.); 4, 77, 159 (из C_6H_6); 5, 76, 139 (из сп.); 6, 77, 150 (из сп.); 7, 44, 131—132 (из сп.); 10, 84, 138 (из C_6H_6), а также соединение $[CH(CH_3)CH_2](NHOCOCH_2CH_2J)_2$, выход 51%, т. пл. 141° (из сп.). К р-ру 0,01 моля VIa в 30 *мл* безводн. ацетона прибавляют при охлаждении 0,04 моля безводн. $N(CH_3)_3$, через 48 час. декантируют ацетон, прибавляют к осадку 30 *мл* абс. CH_3OH и прибавляют большой объем этилацетата; получают I ($n=0$) (Ia), выход 45%, т. пл. 216—218° (разл.; из смеси CH_3OH-этилацетата). Аналогично получены следующие I (приведены значения n и выход в %; при определении т. пл. разлагаются): 2, 61; 3, 81; 4, 80; 5, 67; 6, 82; 7, 48; 10, 73, а также соединение $[CH(CH_3)CH_2][NHOCOCH_2CH_2N(CH_3)_3J]_2$, выход 76%. Курареподобное действие Ia равно 0; по мере увеличения n оно сильно возрастает (при $n=6$ или 7 в 6 раз превосходит действие тубокурарина) и затем снова падает. А. Т.

54490. Новые соединения из ряда амидов, диамидов и производных мочевины, обладающие местноанестезирующим действием. Шабрие, Наже, Джудичелли (Nouveaux amides, diamides et urées doués d'activité anésthèsique locale. Chabrier Pierre, Najer Henry, Giudicelli René), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1603—1609 (франц.)

Взаимодействием хлорангидридов к-т с *п-трет*-аминоалкоксианилинами синтезированы анилиды общей ф-лы *п*-$RCONHC_6H_4O(CH_2)_nR^1 \cdot HCl$, где $R' = NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (I), $N(C_2H_5)_2$ (II) или $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ (III). К 0,05 моля *н*-$C_8H_{17}COCl$ в 25 *мл* безводн. $CH_3COC_2H_5$ (IV) при размешивании и наружном охлаждении прибавляют 0,05 моля 4-морфолиноэтоксианилина в 50 *мл* IV и оставляют на 12 час при ~20°; получают I ($R = н$-C_8H_{17}, $n=2$), выход 95%, т. пл. 178° (из сп.). Аналогично получены другие I (приведены значения R и n, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 2, 90, 176; *н*-C_3H_7, 2, 83, 197; *н*-C_4H_9, 2, 93, 186; *н*-C_5H_{11}, 2, 79, 170; *н*-C_9H_{19}, 2, 97, 178; *н*-$C_{10}H_{21}$, 2, 85, 168; *н*-$C_{13}H_{27}$, 2, 77, 174, C_6H_5, 2, 92, 200; $C_6H_5CH_2$, 2, 89, 209; $C_6H_5(CH_2)_2$, 2, 93, 186; *н*-C_7H_{15}, 3, 62, 196; *н*-C_8H_{17}, 3, 80, 189; *н*-C_9H_{19}, 3, 79, 195, а также следующие II: CH_3, 2, 46, 149; C_2H_5, 2, 91, 185—186; *н*-C_3H_7, 2, 91; 153; *н*-C_4H_9, 2, 97, 157; *н*-C_5H_{11}, 2, 90, 171; *н*-C_7H_{15}, 2, 89, 141; *н*-C_8H_{17}, 2, 96, 121; *н*-C_9H_{19}, 2, 96; 116; C_6H_5, 2, 71, 193; $C_6H_5CH_2$, 2, 67 167; $C_6H_5(CH_2)_2$, 2, 85, 178. Синтезированы III: *н*-C_3H_7, 2, 97, 207; *н*-C_4H_9, 2, 95, 194; *н*-C_7H_{15}, 2, 85, 201; *н*-C_8H_{17}, 2, 88, 195; *н*-C_9H_{19}, 2, 82, 195. Отвечающие ф-ле I производные мочевины синтезированы следующим образом: в р-р C_2H_5ONa (из 0,2 *г-атома* Na и 30 *мл* абс. сп.) вносят 0,2 моля *п*-$OHC_6H_4NHCONHC_6H_5$, к полученной смеси прибавляют 0,024 моля γ-морфолинопропилхлорида, кипятят 2 часа, отгоняют спирт, остаток растирают с 30 *мл* воды; получают основание I ($R = C_6H_5NH$, $n=3$) (Ia), выход 70%, т. пл. 188° (из абс. сп.). Для получения хлоргидрата 1,5 *г* Ia растворяют при нагревании в 10 *мл* 10%-ного р-ра HCl (газ) в спирте и оставляют в рефрижераторе, выход 1,5 *г*, т. пл. 225°. Аналогично получены основания следующих I (приведены значения R и n, выход в %, т. пл. в °C): NH_2, 2, 85, 194; хлоргидрат, т. пл. 204°; C_6H_5NH, 2, 47, 186; хлоргидрат, т. пл. 205°; NH_2, 3, 64, 213; хлоргидрат, т. пл. 213°. Для синтеза I применена и другая схема: к р-ру 0,2 моля *п*-аминофенола (V) в 300 *мл* безводн. ацетона прибавляют 0,1 моля *н*-$C_7H_{15}COCl$, кипятят 1 час, отделяют хлоргидрат V, из фильтрата отгоняют ацетон, остаток растирают с 100 *мл* 10%-ной HCl; получают *п*-(*н*-$C_7H_{15}CO$)=$=NHC_6H_4OH$ (VI), выход 93%, т. пл. 123° (из 50%-ного сп.). В р-р C_2H_5ONa (из 0,05 моля Na и 100 *мл* абс. сп.) вносят 0,05 моля VI и 0,055 моля β-морфолиноэтилхлорида, кипятят 1 час, отделяют NaCl и отгоняют из фильтрата спирт; получают основание I ($R = н$-C_7H_{15},

n=2) **Iб**, выход 90%, т. пл. 94° (из 50%-ного сп.). В р-р 12,7 *г* **Iб** в 250 *мл* безводн. ацетона пропускают сухой HCl (газ) и оставляют на 15 мин. в рефрижераторе; получают хлоргидрат **Iб**, т. пл. 185°, аналогично получен **I** (R = CH_3, n = 2), выход 73%, т. пл. 216°. Взаимодействием n-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2C_6H_4NH_2$ (**VII**) с хлорангидридами α, ω-дикарбоновых к-т синтезированы дианилиды $(CH_2)_n[CONHC_6H_4CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 - n]_2 \cdot 2HCl$ **VIII**). К р-ру 0,0125 моля ClCOCOCl в 20 *мл* безводн цетона прибавляют при охлаждении 0,025 моля **VII** в 5 *мл* безводн. ацетона, оставляют на 6 час. при ~20°, олучают **VIII** (n = 0), выход 94%, т. пл. 246° (из сп.-H_3OH). Аналогично получены следующие **VIII** (приведены значения n, выход в %, т. пл. в °С): 2, 45, 248; 4, 100, 225; 7, 50, 166; 8, 93, 199. При фармакологич. испытании анилиды **I**—**III** обнаружили местноанэстезирующее действие, в отдельных случаях (при n = 7,8 и 9) в 2—5 раз более сильное, чем у кокаина. Дианилиды и производные мочевины анестезирующим действием почти не обладают. А. Т.

54491. 13-*аза*-4,4,8,12,12-гексаметил-2,6, 10-триоксатрицикло-[7,3,1,$0^{5,13}$]-тридекан. Линн ((13-Aza-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-2,6,10-trioxatricyclo [7,3,1, $0^{5,13}$) tridecane. Lynn John W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6067—6068 (англ.)

При обработке 2,2-диметил-3-оксипропионового альдегида (**I**) NH_3 с последующей циклодегидратацией в кислой среде получен 13-*аза*-4,4,8,8,12,12-гексаметил-2,6,10-триоксатрицикло-[7,3,1,$0^{5,13}$]-тридекан (**II**). **I** получают (Wessely, Monatsh, Chem., 1900, **21**, 216) из $(CH_3)_2CHCHO$ и HCHO в CH_3OH в присутствии NaOH; CH_3OH-р-р, содержащий 0,2 моля **I**, обрабатывают 0,05 моля 29%-ного NH_4OH, оставляют на 4 часа, подкисляют H_2SO_4 до pH4, кипятят 2 часа, CH_3OH удаляют, выход **II** 1,6 *г*, т. пл. 186—187° (из воды), ИК-спектр: $\lambda_{макс}$ 7,27, 7,32 (*гем*-диметильная система), 8,4, 8,8, 9,2, 9,5 μ (эфирная, частично ацетальная связь.) С. Г.

54492. Исследование 2-*м*-толилимино-3-*м*-толилтиазолидона-4. Бхаргава, Госвами (Studies on 2-*m*-tolylimino-3-*m*-tolyl-4-thiazolidone. Bhargava Prithwi Nath, Goswami Girish Ch.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 12, 763—766 (англ.)

Конденсацией *симм*-ди-*м*-толилтиомочевины (**I**) с $ClCH_2COOH$ получен 2-*м*-толилимино-3-*м*-толилтиазолидон-4 (**II**), строение которого подтверждено расщеплением на *симм*-ди-*м*-толилмочевину (**III**) и тиогликолевую к-ту при действии спирт. KOH и на 3-*м*-толилтиазолидон-2,4 (**IV**) и *м*-толуидин при кипячении со спирт. HCl. Метиленовая группа в положении 5 у **II** легко вступает в р-цию с ароматич. альдегидами (**V**), α-нитрозо-β-нафтолом (**VI**) и хлористым *п*-сульфамидофенилдиазонием. Смесь 46 ммолей *м*-толуидина, 54 ммолей CS_2, 6 *мл* спирта и 2,5 *мл* 40%-ного р-ра KOH (или 12 *мл* 20%-ного р-ра K_2CO_3) кипятят 1,5 часа, отгоняют спирт и CS_2 и выделяют **I**, выход 86% (81,4% с K_2CO_3), т. пл. 112°. Смесь 20 ммолей **I**, 30 молей $ClCH_2COOH$, 61 ммолей безводн. CH_3COONa и 25 *мл* абс. спирта кипятят 4 часа, отгоняют спирт, остаток промывают горячей водой, получают **II**, выход 97,5%, т. пл. 154° (из бзл.-сп.); хлоргидрат (в C_6H_6 + HCl), т. пл. 180—182° (из бзл.); выход **III** 92,5%, т. пл. 223° (из сп.); выход **IV** 14,3%, т. пл. 90°. Конденсацию **II** проводят с небольшим избытком **V** и **VI**; если т. кип. **V** > 150°, то р-ритель является лишним. Получены следующие 5-арилиденовые производные **II** (перечисляются исходный **V**, р-ритель (спирт + безводн. CH_3COONa (А), пиридин (Б)), т-ра р-ции в °С, время в час., выход в %, т.пл. в °С): бензойный (**VII**), 150° 6,86, 175—176 (из хлф. осаждением сп. (В)); *м*-нитро-**VII**, А, 100,6, 71,3, 208 (как В); *о*-нитро-**VII**, Б, 150,7, 41,4, 164 (экстракция горячим петр. эф. и как В); *м*-окси-**VII**, Б, 100, 7, 43, 169 (из сп.) коричный, —, 150,7, 54,2, 184 (как В); анисовый, —, 150, 7, 47,9, 182 (из хлф. осаждением петр. эф.); салициловый, —, 150,7, 48,1, 235 (как В); ванилин, А, 150, 8,68, 84,220, (как В); пиперонал, А, 150, 8, 55, 34, 252 (как В). Из **VI** (спирт + CH_3COONa, 150°, 5 час.), выход 5-арилиминопроизводного 59,06%, черные кристаллы, т. пл. 230° (из сп.). К р-ру 1 *г* сульфаниламида в 10 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 1,5 *мл* конц. HCl и 4 *г* CH_3COONa, прибавляют (~0°, 15 мин.) 2,5 *г* $NaNO_2$ и через 15 мин. р-р 1,5 *г* **II** в 15 *мл* лед. CH_3COOH. Через 30 мин. добавляют воду и после 12 час. отфильтровывают 5-*п*-сульфамидофенилазо-**II**, выход 61,8%, т. пл. 235° (разл., из хлф.). Смесь 1 *г* **II**, 15 *мл* лед. CH_3COOH, 30 *мл* 20%-ной H_2O_2 и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ медленно нагревают до 55°, выдерживают при <60° и затем при ~20° 48 час. Р-ритель отгоняют в вакууме при 65°, добавляют 50%-ный спирт, нагревают и из осадка экстрагируют C_6H_6 сульфон **II**, выход 54,15%, т. пл. 214° (из хлф.-сп.). Б. Д.

54493. Исследования в области химии цианиновых красителей. 9. 3,3′-ди-α-нафтилтиацианины и 3,3′-дифенил-4′, 5,4′5′-дибензотиацианины. Ушенко И. К., Маренец М. С., Укр. хим. ж., 1954, 20, № 5, 530—542

Конденсацией N-α-нафтил-*о*-аминотиофенола (**I**) и 1-фениламино-2-тионафтола (**II**) с CH_3COCl (**III**) и CH_3CH_2-COCl (**IV**) в бензольном р-ре при 75° с последующей обработкой образовавшейся четвертичной соли KJ получены иод-α-нафтилаты 2-R-бензтиазола, где R=CH_3 (**V**) и C_2H_5 (**VI**), и иодфенилаты 2-R-4,5-бензобензтиазола, где R=CH_3 (**VII**) и C_2H_5 (**VIII**). Нагреванием этих четвертичных солей с эфиром ортомуравьиной (**IX**), ортоуксусной или ортопропионовой (**X**) к-т в $(CH_3CO)_2O$ получены соответствующие тиакарбоцианины, а конденсацией с *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**XI**) или кетоном Михлера (**XII**) в $(CH_3CO)_2O$ — красители-стирилы. 68 *г* хлоргидрата N-фенил-α-нафтиламина, 28 *г* NH_4CNS и 150 *мл* C_6H_5Cl нагревают при 120—130° (5 час.), через сутки отделяют N-фенил-N-α-нафтилтиомочевину (**XIII**), выход 20%, т. пл. 222° (из *н*-C_4H_9OH). К 14 *г* **XIII** в 50 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при охлаждении 8 *г* Br_2 в 18 *мл* $CHCl_3$, $CHCl_3$ отгоняют, остаток растворяют в воде, обесцвечивают, р-р выпаривают, получают 14 *г* смеси бромистых 2-амино-N-нафтилбензтиазолия и 2-амино-N-фенил-4,5,4′,5′-бензобензтиазолия. Действием конц. NH_4OH эту смесь превращают в смесь иминов. 13,5 *г* смеси иминов в 125 *мл* лед. CH_3COOH нитрозируют 8,3 *г* $NaNO_2$ в 16 *мл* воды, получают 73% нитрозиминов. 15 *г* смеси нитрозиминов разлагают, внося ее порциями в 70 *мл* кипящего ксилола, получают 73% смеси тиазолонов. Фракционированной кристаллизацией из лигроина выделяют 3-α-нафтилбензтиазолон-2 (**XIV**), т. пл. 112°, и 3-фенил-4,5-бензобензтиазолон-2 (**XV**), т. пл. 137°. 2 *г* **XIV**, 4,5 *г* KOH и 40 *мл* спирта кипятят при 100° 4 часа, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, р-р нейтрализуют, отфильтровывают **I**, выход 67%, т. пл. 71° (из петр. эф.). 2 *г* **XV** и 4,2 *г* KOH в 30 *мл* спирта кипятят 4 часа, получают **II**, выход 78%, т. пл. 112° (из петр. эф.). Синтезированы четвертичные соли (указаны: выход в % и т. пл. в °С): **V**, 31, 268 (из сп. + вода); **VI**, 24, 266; **VII**, 52, 263; **VIII**, 30, 248. Синтезированы красители (указаны исходные в-ва, выход в %, т. разл. в °С, $\lambda_{макс}$ в $m\mu$, $E_{макс} \cdot 10^{-4}$): 3,3′-ди-α-нафтилтиакарбоцианиниодид из **V** и **IX**, 68, 215, 566, 11,2; 3,3′-ди-α-нафтил-8,10-диметилтиакарбоцианиниодид из **VI** и

IX, 33, 194, 600, 5,8; 3,3′-ди-α-нафтил-9-этилтиакарбоцианиниодид из **V** и **XI**, 45, 192, 560, 10; 3,3-дифенил-4,5,4′,5′-дибензотиакарбоцианиниодид из **VII** и **IX**, 47, 303 (разл.), 601, 13,1; иод-α-нафтилат 2-(*n*-диметиламиностирил)-бензтиазола из **V** и **XI**, 47, 214, 545, —; иод-α-нафтилат-2-(*n*-диметиламино-α- метилстирил)-бензтиазола из **VI** и **XI**, 30, 148, 485, —; α-нафтилперхлорат 2-[β, β-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-винил]-бензтиазола из **V** и **XII** с последующей обработкой $NaClO_4$, 13, 254, 555, —; иодфенилат 2-(*n*-диметиламиностирил)-4,5-бензобензтиазола из **VII** и **XI**, 53, 253, 555, —; иодфенилат 2-(*n*-диметиламино-α-метилстирил)-4,5-бензобензтиазола из **VIII** и **XI**, 25, 152, 505, —; фенилперхлорат 2-[β, β-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-винил]-4,5-бензобензтиазола из **VII** и **XII** с последующей обработкой $NaClO_4$, 14, 280, 558, —. Сообщение 8 см. РЖХим, 1955, 40183. Е. С.

54494. Химия фентиазина. I. Замещенные *o*-аминотиофенолы. Фаррингтон, Уорбертон (Studies in the chemistry of phenothiazine. I. Substituted *o*-aminobenzenethiols. Farrington K. J., Warburton W. K.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 4, 545—549 (англ.)

Синтезированы 4-хлор- (**I**) и 5-хлор-2-аминотиофенол (**II**), которые с 2,5-дихлорнитробензолом (**III**) дают соответственно 4,4′-дихлор-(**IV**) и 5,5′-дихлор-2-амино-2′-нитродифенилсульфид (**V**). N-ацетильные производные **IV** и **V** (**VI** и **VII**) при циклизации переходят в 2,7-дихлор-(**VIII**) и 3,7-дихлорфентиазин (**IX**). (В статье структурные ф-лы **VIII** и **IX** перепутаны). К кипящему р-ру 38,4 *г* **III** в 50 *мл* спирта осторожно прибавляют р-р 4,8 *г* S и 36 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 300 *мл* спирта, кипятят 3 часа и получают 4,4′-дихлор-2,2′-динитрофенилдисульфид (**X**), выход 72%, т. пл. 215° (разл.; из сп.). **X** восстанавливают Zn-пылью в лед. CH_3COOH при 100°, р-р декантируют, осадок экстрагируют лед. CH_3COOH и кипящей водой. Вытяжки вместе с р-ром при стоянии (~0°) осаждают Zn-соль **I**, выход 80%, которая при смачивании спиртом, встряхивании (24 часа) с водн. р-ром эквивалентного кол-ва Na_2S и упаривании в вакууме дает Na-соль **I**, выход почти колич. (выход **I** из соли плохой, т. пл. 119—121° (из бзл.)) Смесь 2,1 *г* Na-соли **I** и 2,45 *г* **III** в 30 *мл* спирта кипятят 4 часа и выливают в 100 *мл* насыщ. р-ра NaCl, получают **IV**, выход 85%, т. пл. 138—140° (из сп.). **VI** (из **IV**, $(CH_3CO)_2O$, пиридина, ~100°, 2 часа), выход 85%, т. пл. 167,5—168,5° (разл.; из сп.). 1,54 *г* **VI** в 16 *мл* сухого ацетона обрабатывают 173 *мг* NaOH в 2,2 *мл* абс. спирта, нагревают 30 мин., повторяют операцию добавления NaOH и нагревания, отгоняют ацетон и остаток выливают в воду. Выход **VIII** 90%, т. пл. 216—217° (из сп.). Восстановление **X** Na_2S и H_2S в кипящем спирте (24 часа) приводит к 4-хлор-2-нитротиофенолу, выход 20%, т. пл. 146—147° (из сп.). 12,75 *г* *n*-хлоранилина в 12 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям (0—10°) к 80 *мл* монохлорида S, размешивают 4 часа, повышая т-ру от 50 до 65° и затем до 80° (15 мин.), прибавляют 120 *мл* C_6H_6 и отфильтровывают 26 *г* хлорированного в ядре хлористого тиазатиолия (Герм. пат. 360690). 9,5 *г* последнего размешивают 1—1,5 часа в темноте с р-ром 7,0 *г* NaOH и 0,4 *г* гидросульфита Na в 70 *мл* воды, декантируют, прибавляют к р-ру 7,25 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 20 *мл* воды, размешивают 5 мин. и отфильтровывают Zn-соль **II**, выход 55%, из которой аналогично Na-соли **I** выделяют Na-соль **II**, выход колич. (выход **II** из Na-соли ~40%, т. пл. 110—111° (из бзл.)). Попытки проведения аналогичной р-ции с *м*-хлоранилином были неудачны; с *o*-хлоранилином образуется 2-амино-3,5-дихлортиофенол (**XI**), выход на всех стадиях много ниже **II**, т. пл. 95° (из сп.). Na-соль **II** с **III** дает **V**, выход 85%, т. пл. 160° (разл.; пропускание р-ра в C_6H_6 через MgO; из сп.); **VII**, выход 90%, т. пл. 159—161° (из сп.). Аналогично **VIII** из **VII** получают **IX**, выход 90%, т. пл. 226—227° (из сп.). **IX** нельзя получить при сплавлении 4,4′-дихлордифениламина с S. Из Na-соли **XI** и **III** аналогично **IV** получают 2-амино-3,5,4′-трихлор-2′-нитродифенилсульфид, выход 20%, т. пл. 155—158° (из сп.). Из *o*-аминотиофенола (**XII**) и $(CH_3CO)_2O$ в CH_3COOH получают *o*-ацетамидотиофенол, т. пл. 114,5—115,5 (из сп.). Окисление **XII** (Teppema J., Sebrell L. B., J. Amer. Chem. Soc., 1927, 49, 1751) приводит к 2,2′-диаминодифенилдисульфиду, выход 90%, т. пл. 90—91°, который при ацетилировании дает 2,2′-диацетамидодифенилдисульфид, выход 80%, т. пл. 166—167° (из сп.). Б. Д.

54495. Реакции с реактивами Жирара. Макки, Мисра (Reactions with Girard reagents. Mackie Alexander, Misra Anand L.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 4025 (англ.)

При р-ции 2,3-дигидро-3-оксо-1 H-пиридо (3,2,1-*kl*)-фентиазина (**I**; R = O) с реактивом Жирара «π» $(H_2NNHCOCH_2\overset{+}{N}C_5H_5)Cl^-]$ в абс. спирте + CH_3COOH (РЖХим, 1956, 22485) или с реактивом «Т» $(H_2NNHCOCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3]Cl^-)$, кроме ожидаемых производных (**II**; $R{=}{=}NNHCOCH_2\overset{+}{N}C_5H_5)Cl^-$; **III**; $R = {=}NNHCOCH_2{=}\overset{+}{N}(CH_3)_3]Cl^-$), т. пл. 200° (дигидрат; разл.; из абс. сп.), образуется азин (**IV**, $R = {=}N-]_2$), т. пл. 299—300° (разл.), вероятно, за счет р-ции **I** с гидразоном (**V**; $R = {=}NNH_2$), возникшим вследствие гидролиза **II** (или **III**). Последнее подтверждено получением **IV** из **I** и **II** в присутствии абс. спирта и CH_3COOH. Строение **IV** установлено синтезом из **I** и N_2H_4. ИК-спектры (полностью не расшифрованы): **II** — 3450 *см*$^{-1}$ (NH-группа), 1668 *см*$^{-1}$ (CONH-группа); **IV** — 1580 *см*$^{-1}$ (C = C-связь, возбужденная связью = N— с ядром). **I** с $CH_3CONHNH_2$ дает в условиях р-ции с реактивом «π» только ацетильное производное **V**, т. пл. 258—259° (из C_6H_5Cl). А. Т.

54496. О меркаптотиадиазинах и N-аминотиазолтионах. Часть II. Сандстрём (On mercaptothiadiazines and N-aminothiazolethiones. Part II. Sandström Jan), Arkiv. kemi, 1956, **9**, № 2, 127—138 (англ.)

Показано, что (1′-карбэтоксипропан-2′-ОН-1′-ил)-дитиокарбгидразид $CH_3COCH(COOC_2H_5)SCSNHNHR$ (**Ia**, R = H) в кислой среде циклизуется в эфир $C_2H_5OOCC{=}C(CH_3)N(NHR)CS{-}S$ (**IIa**, R = H), в нейтр. среде главным образом в этиловый эфир 2-меркапто-5 метил-1,3,4,4H-тиадиазинкарбоновой-6 к-ты $C_2H_5OOCC{=}C(CH_3)NH{-}N{=}C(SH)S$ (**III**) и в щел. среде в 3-амино-5-ацетилроданин (**IV**). Подобно ранее описанным (см. I РЖХим, 1956, 880) меркаптодиазинам **III** при нагревании со спирт. HCl переходит в **IIa**, вероятно, через промежуточное образование **Ia**. Метильное и бензильное производные **IV** образуют с бензальдегидом основания Шиффа, но не показывают р-ции на CO-группу, отсюда следует вероятное мезоионное строение этих двух соединений, напр., $CH_3CO^- = (C{-}S^+ = {=}C(SR)N(NH_2)CO$ (**Va**, $R = CH_3$; **Vб**, $R = C_6H_5CH_2$). УФ-спектры **IV**. **Va** и **Vб** являются подобными (приведены кривые). **I** ($R = C_6H_5$, **Iб**) в кислой среде замыкается в **II** ($R = C_6H_5$, **IIб**), как это показывает сравнение УФ-спектров **IIa**, **IIб** и **III** (приведены кривые), но в щел. среде образует некристаллич. продукты, а в нейтр. немного **IIб**. К р-ру 25 *г* $NH_4SCSNHNH_2$ в 150 *мл* воды по каплям прибавляют (~0°) р-р 16,5 *г* этилового эфира α-хлорацетоуксусной к-ты (**VI**) и через

12 час. получают **Ia**, выход 15,0 *г*, т. пл. 109—110° (из хлф.-CCl_4; 1 : 1); из маточного р-ра выделяют водой 1 *г* **III**. Бензальдегидное производное (БП) **Ia**, т. пл. 108—109° (из лигр.). Из 2,4 *г* **Ia** в 10 *мл* спирта и 2 капель конц. HCl через 12 час. упариванием выделяют 1,6 *г* **IIa**, т. пл. 76—77° (из сп.); БП, т. пл. 120—121° (из бзл.-абс. сп.). **IIa** с $NaNO_2$ в лед. CH_3COOH дает *бис*-(4-метил-5-карбэтокситиазолил-2)-дисульфид, т. пл. 122—123°. Из 4,4 *г* **IIa** (50 *мл* спирта, 30 *мл* NaOH, кипячение 20 мин.) выделяют 2,5 *г* соответствующей к-ты, т. пл. 203—204° (разл., из сп.); БП к-ты, т. пл. 209—210° (разл., из лед. CH_3COOH). При декарбоксилировании к-ты (210°) получают 3-амино-4-метилтиазолтион-2(3). Р-р 4,8 *г* **Ia** в 20 *мл* спирта и 20 *мл* воды кипятят 30 мин., отгоняют спирт и получают 3,1 *г* **III**, т. пл. 98—99° (из CCl_4), из маточного р-ра выделяют 0,8 *г* **IIa**. При омылении **III** (1 н. NaOH, ~20°) выделяют 2-меркапто-5-метил-1,3,4,4H-тиадиазин (ср. Mathes, J. Organ. Chem, 1952, **17**, 877). 2,4 *г* **Ia** растворяют в 20 *мл* 1 н. NaOH и немедленно прибавляют 4 *мл* 5 н. HCl, отфильтровывают 1,8 *г* **IV**, т. пл. 136—137° (разл., из толуола); БП, т. пл. 174—175° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 206—207° (разл.); Из **IV** и CH_3J (водно-спирт. NaOH, ~20°) получают **Va**, т. пл. 199—200° (разл., из сп.); БП, т. пл. 183—184° (из сп.), которое синтезируют также из БП **IV** и CH_3J. **Vб** получают аналогично **Va**, т. пл. 193—194° (разл., из сп.); БП **Vб** получен также из БП **IV** и C_6H_5-CH_2Cl, т. пл. 192—193° (из сп.). Аналогично **Ia** из 8,5 *г* **VI**, 16,5 *г* $KSCSNHNHC_6H_5$, 125 *мл* спирта и 100 *мл* воды получают 9,9 *г* **Iб**, т. пл. 129—130° (из толуола). Р-р 1,6 *г* **Iб** в 10 *мл* спирта и 1 *мл* 5 н. HCl нагревают 30 мин. при 60° и получают 1,3 *г* **IIб**, т. пл. 78—79° (из сп.), который гидролизуется водно-спирт. NaOH в соответствующую к-ту, т. пл. 185—186° (разл., из толуола). Часть I см. РЖХим, 1956, 889. Б. Д.

54497. Металлирование альфа-углерода в алкил-арилуглеводородах. Клафф, Мортон (Metalation of the alpha-carbon of alkylaryl hydrocarbons. Claff Chester E., Morton Avery A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 981—986 (англ.)

Метод металлирования толуола в группе CH_3 при действии K и Na_2O, описанный в предыдущей работе, испытан на других ароматич. углеводородах (АУ). Показано, что замещению на K подвергается только H у α-углерода боковой цепи (и у более гидрогенизированного при двух возможностях). Опыты проводили в токе N_2 с 0,22 моля K, 0,9 моля Na_2O и 300 *мл* АУ, нагревая смесь 3 часа при 90° с мешалкой на 5000 об/мин. Начало р-ции сопровождалось появлением окраски. Металлопроизводное карбоксилировали, выливая продукт на твердую CO_2. Из перечисленных АУ получены к-ты с выходом в % в скобках; толуола — фенилуксусная (87); *м*- и *п*-ксилолов — *м*- и *п*-толилуксусные (71 и 31); этилбензола— 1-фенилпропионовая (31); кумола— 1-фенилизомасляная (11; через 14 час. 40); *п*-цимола — *п*-изопропилфенилуксусная (58 при повторении опыта с той же порцией АУ); *н*-гексилбензола — 1-фенилгептановая (38 через 14 час.); α- и β-метилнафталинов — α- и β-нафтилуксусные (K сперва диспергирован в гексане, затем добавлено 0,3 моля АУ; выход к-т 55 и 53%). С *трет*-бутилбензолом и с фенилциклогексаном в гептане р-ция не шла. Возможна замена Na_2O окисями Ca, Sr, Ba и Ce, но выходы к-т при этом ниже. Высказаны соображения о механизме процесса и предположение, что первичным актом является замещение H металлом, а окись служит акцептором H. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 3937. И. Б.

54498. Бромистый бензгидрилмагний из дифенилметилкалия и бромистого магния. Хаусер, Хоффенберг (Benzhydrylmagnesium bromide from potassium diphenylmethide and magnesium bromide. Hauser Charles R., Hoffenberg David S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5742—5743 (англ.)

Описан новый метод получения $(C_6H_5)_2CHMgBr$, не сопровождающийся образованием тетрафенилэтана. К суспензии $(C_6H_5)_2CHK$ в эфире (из 0,11 моля KNH_2 и 0,1 моля $(C_6H_5)_2CH_2$ в жидком NH_3) прибавляют смесь 300 *мл* эфира и $MgBr_2$ (из 0,105 моля Br_2 и 0,12 *г-атома* Mg). К полученному р-ру приливают C_4H_9OCH-$(C_6H_5)N(CH_3)_2$ в 50 *мл* эфира, перемешивают 4 часа и выливают в лед. HCl. Выход $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)N$-$(CH_3)_2$ 82%, т. пл. 125—126° (из петр. эф.). $(C_6H_5)_2$-CHK с $C_4H_9OCH(C_6H_5)N(CH_3)_2$ не реагирует Э. У.

54499. Изучение реакций взаимодействия спиртов и кетонов с пентабораном. Жигач А. Ф., Казакова Е. Б., Кигель Р. А., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 1, 69—71

Изучено взаимодействие пентаборана (**I**) с CH_3OH (**II**), C_2H_5OH (**III**), *н*-C_4H_9OH (**IV**) и CH_3COCH_3 (**V**). Установлено, что при действии спиртов на **I** промежуточно образуются алкоксиборины. Так, в результате алкоголиза 1 моля **I** 10 молями **III** получен диэтоксиборин (**VI**), количественно гидролизующийся водой с выделением H_2. Алкоголиз **I** с образованием бората и выделением 12 молей водорода завершается лишь после добавления 15 молей спирта на 1 моль **I**. Из продуктов взаимодействия **I** с **V** был выделен (*изо*-$C_3H_7O)_3B$ (**VII**). К 0,0269 моля **I** (т. кип. 60,0—60,2° / 760 *мм*; т. пл. —46,5°, d_4^{20} 0,625) добавлено при 10° 0,403 моля **III**. Выход $(C_2H_5O)_3B$ 95%, т. кип. 117,5—118°/745 *мм*. Из 0,0206 моля **I** и 0,309 моля **II** получено 92% $(CH_3O)_3B$, т. кип. 68—69,5°, $n^{20}D$ 1,352, d_4^{20}0,928. В тех же условиях из 0,0151 моля **I** и 0,226 моля **IV** получено 85% $(н\text{-}C_4H_9O)_3B$, т. кип. 236—239° / 750 *мм*, d_{27}^{27} 0,8553. К 0,0256 моля **I** добавлено 0,38 моля **V**. Выделено 5,4 *г* **VII**, т. кип. 139—140°. К 0,011 моля **I** добавлено при —20° 0,01 моля **III**. Продукты р-ции подвергнуты вакуумной разгонке при 0° с фракционной конденсацией. При —78° сконденсировалось 40% **VI**. Все р-ции проводились в атмосфере H_2. В. В.

54500. Термические перегруппировки кремнийорганических и германийорганических соединений. Брук (Thermal rearrangements of organosilicon and organogermanium compounds. Brook A. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4827—4829 (англ.)

Найдено, что все известные Si- и Ge-органич. соединения, в которых атом Si (или Ge) непосредственно соединен с карбонильной группой к-ты или эфира, подвергаются термич. перегруппировке, по схеме: $R_3MCOOR' \rightarrow R_3M - OR' + CO$, где M = Si, Ge R'= = H, CH_3, $M(C_6H_5)_3$. Нагревают 0,00132 моля трифенилсиланкарбоновой к-ты (**I**) до 180—190°, продуктами разложения **I** являются CO, выход 30,4%, муравьиная к-та, гексафенилдисилоксан (**II**), выход 62%, т. пл. 219—222° (из петр. эф.), и трифенилсилилформиат (**III**), выход 37%, т. пл. 67—69° (из петр. эф.). При нагревании 0,00066 моля **I** в кипящем толуоле выделение CO происходит в течение 3 час., при этом получают **III**, выход 55% и трифенилсиланол (**IV**), выход 27%, т. пл. 149—151°. **III** получают из 0,036 моля сухого HCOOAg и 0,035 моля $(C_6H_5)_3SiCl$ (**V**) в 50 *мл* сухого C_6H_6, выход 83%. **III** легко гидролизуется на воздухе, в воде и разб. щелочах, образуя **IV** и HCOOH; при нагревании до 220° незначительно разлагается, с **IV** не взаимодействует. Промежуточно образующийся трифенилсилиловый эфир трифенилсиланкарбоновой к-ты (**VI**) легко разлагается в условиях р-ции с выделением CO и образованием **II** с почти колич. выходом. Наиболее вероятно предположить, что **VI** получается в результате бимолекулярной конденсации **I** другим продук-

том которой является HCOOH. Р-р 0,0033 моля **I** в 20 *мл* C_6H_6 добавляют к 0,0033 моля **V** и 0,005 моля сухого пиридина в 5 *мл* C_6H_6, отфильтровывают пиридинхлоргидрат, фильтрат упаривают, выделяя из него **VI**, выход 51%, т. пл. 133—134° (из смеси хлф.-петр. эф.) и неизмененную **I** (19%). При обработке 0,00018 моля **VI** 5 *мл* C_2H_5OH и 1 *мл* 10%-ного NaOH происходит энергичное выделение CO, сопровождающееся образованием **IV**, выход 97%. При нагревании 0,00027 моля **VI** он плавится при 133° с выделением CO, после чего затвердевает при 150° и опять плавится при 180°. Из полученного плава выделяют **II**, выход 98%, т. пл. 223—225°. Термич. разложение трифенилгерманкарбоновой к-ты (**VII**) сопровождается выделением CO и воды и образованием трифенилгермилового эфира трифенилгерманкарбоновой к-ты (**VIII**). Последняя образуется также при нагревании смеси трифенилгерманола (**IX**) и **VII**. Смесь 0,0001 моля **IX** и 0,0001 моля **VII** нагревают до 157°, выход **VIII** 84%, т. пл. 161—163° (из смеси C_6H_6-петр. эф.). 0,00023 моля **VIII** медленно нагревают до 250°, плавление **VIII** сопровождается выделением CO, из остатка выделяют гексафенилдигермоксан (**X**), выход 69%, т. пл. 179—181°, и неизмененный **VIII** (27%). Аналогичные перегруппировки имеют место для метиловых эфиров трифенилсиланкарбоновой и трифенилгерманкарбоновой к-т (**XI**), которые при нагревании теряют CO и образуют соответственно трифенилметоксисилан и трифенилметоксигерманий (**XII**) с высокими выходами. 0,0086 моля **XI** нагревают до 250°, перекристаллизация плава из петр. эфира дает **XII**, выход 73%, т. пл. 66—67°. **XII** также получен другим способом: р-р CH_3ONa (из 0,028 *г-атом* Na и 200 *мл* CH_3OH) прибавляют к 0,027 моля трифенилбромгермания, смесь выдерживают 18 час. при 20°, CH_3OH отгоняют и из остатка выделяют **XII**, выход 97%, **XII** легко гидролизуется. Г. М.

54501. **Получение низших членов ряда диэтоксициклополисилоксанов из диэтоксидихлорсиланов.** **Окавара, Хотта, Симура** (Lower members of diethoxycyclopolysiloxanes from diethoxydichlorosilane. Ōkawara Rokuro, Hotta Saburo, Shimura Toshiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 8, 541—545 (англ.)

Описаны получение и свойства низших членов ряда диэтоксициклополисилоксанов (ПС), содержащих от 3 до 5 атомов Si: гексаэтоксициклотрисилоксана (**I**), октаэтоксициклотетрасилоксана (**II**) и декаэтоксициклопентасилоксана (**III**). ПС получают гидролизом $(C_2H_5O)_2SiCl_2$ (**IV**). Смесь 0,3 моля $NaHCO_3$, 0,1 моля **IV** и 100 *мл* C_6H_6 нагревают до кипения 2—3 часа и перегоняют, выделяя из продуктов р-ции $(C_2H_5O)_4Si$ (8 *г*) и небольшое кол-во гексаэтоксидисилоксана. Низшие члены ПС удается выделить при гидролизе **IV** в р-ре пиридина. К смеси 1,8 моля пиридина, 0,83 моля воды и 2—3,2 молей C_6H_6 медленно прибавляют 0,8 моля **IV**. Гидролиз проводят при постоянной т-ре (0°, 30°, 50° и 70°) до полного исчезновения запаха HCl. Продукты р-ции отделяют от хлоргидрата пиридина фильтрованием, фильтрат промывают водой, высушивают и перегоняют. После отгонки C_6H_6 и пиридина остаток перегоняют в вакууме. Из него выделяют $(C_2H_5O)_4Si$ и фракцию с т. кип. не выше 200°/1 *мм*. Найдено, что если гидролиз **IV** проводить при 30—50° продуктами р-ции являются **I** наряду с линейным тримером. Образование **II** имеет место при всех т-рах, за исключением 70°. При 70° образуются только линейные полимеры. При быстром добавлении **IV** к гидролизуемой среде и охлаждении смеси до 0° выход **I** увеличивается и образования линейного тримера не наблюдается. Из продуктов р-ции в этом случае выделен **III**. Приведены в-ва, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}. **I**, 106/0,7, 1,3982, 1,0764; **II**, 125/0,3, 1,4015, 1,0971; **III**, 150/0,3, 1,4042, 1,1039. Г. М.

54502. **Соединения катиона диметилолова и их сходство с соединениями двухвалентного олова и свинца.** **Рохов, Сейферт, Смит** (Compounds of the dimethyltin cation and their similarity to compounds of divalent tin and lead. Rochow Eugene G., Seyferth Dietmar, Smith A. C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 13, 3099—3101 (англ.)

Взаимодействие насыщ. водн. р-ров $(CH_3)_2SnCl_2$ (**I**) и солей различных к-т приводит к образованию соединений катиона диметилолова. Выпадающие в осадок соединения промывают водой и высушивают. Из **I** и хромата аммония получают основную соль $(CH_3)_2SnO \cdot (CH_3)_2SnCrO_4$, т. разл. 265°; из **I** и арсената натрия получают $(CH_3)_2SnHAsO_4$, т. разл. 350°; из **I** и щавелевой к-ты — $(CH_3)_2SnC_2O_4 \cdot H_2O$, т. разл. > 355°; из **I** и салицилата натрия — $(CH_3)_2SnC_{14}H_{10}O_6$, т. пл. 205—206° (из бзл.); из **I** и кислого фталата калия — $(CH_3)_2SnC_8H_4O_4$, т. разл. 360°; из **I** и сукцината натрия получают основную соль $(CH_3)_2SnO \cdot (CH_3)_2SnC_4H_4O_4$, т. разл. >314°; из **I** и молибдата натрия — $(CH_3)_2SnMoO_4$, т. разл. 343°; из **I** и вольфрамата натрия — $(CH_3)_2SnWO_4$, т. разл. 330°; из **I** и $K_3[Fe(CN)_6]$ получают $[(CH_3)_2Sn]_3[Fe(CN)_6]_2$, т. разл. 335—360°, который при стоянии на свету переходит в $(CH_3)_2Sn[Fe(CN)_5H_2O]$; из **I** и $K_4[Fe(CN)_6]$ получают $(CH_3)_2SnO \cdot [(CH_3)_2Sn]_2Fe(CN)_6$, т. разл. 310°; из **I** и бензоата аммония — $(CH_3)_2SnO \cdot (CH_3)_2Sn(C_7H_3O_2)_2$, т. пл. 236—237° (из бзл.). Р-ции **I** с метаванадатом аммония и иодатом калия приводят к образованию неустойчивых продуктов, которые не были анализированы. При р-ции **I** с цианатом калия получают смесь $(CH_3)_2SnO$ и $(CH_3)_2Sn(CNO)_2$. Из р-ра нафтионата натрия **I** осаждает нафтионовую к-ту. Антимонат, азид, метаборат, фосфат и гипофосфит диметилолова были получены в тех же условиях, но не выделялись и не анализировались. Все соли диметилолова не растворимы в воде и органич. р-рителях, за исключением бензоата и салицилата, которые растворяются в C_6H_6. Из сопоставления свойств и растворимостей соединений диметилолова, олова и свинца сделан вывод, что катион диметилолова сходен с катионами 2-валентного олова и свинца и сильно отличается от 4-валентного олова. И. К.

54503. **Циклические диарсины. Часть II. 1,4-дизамещенные диэтилендиарсины.** **Джонс, Манн** (Cyclic diarsines. Part II. 1:4 Disubstituted diethylene diarsines. Jones Emrys R. H., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 401—405 (англ.)

Р-ция 1.4-диметилэтилен-*о*-фенилендиарсина с 1,2-дибромэтаном (**I**), приводящая к образованию диэтилен-*о*-фенилендиарсин-1,4-диметилбромида (Mann, Baker, J. Chem. Soc., 1952, 4142), была перенесена на производные, где *о*-фениленовая группа была заменена группой $-CH_2-CH_2-$. Из $C_6H_5As(Cl)CH_2-CH_2As(Cl)C_6H_5$ (**II**) и CH_3MgJ получен $C_6H_5As(CH_3)CH_2CH_2As(CH_3)C_6H_5$ (**III**), выход 74%, т. кип. 163—165°/0,2 *мм*; диметопикрат, т. пл. 217—218° (из водн. сп.); с помощью H_2O_2 в водн. ацетоне **III** окислен до окиси; пикрат, т. пл. 171—172° (разл. из воды). При р-ции **III** с **I** (эквимолекулярные кол-ва) в CH_3OH при 100° получен $C_6H_5(CH_3) \cdot (Br)AsCH_2-CH_2As(Br)(CH_3)(C_6H_5)CH_2CH_2$ (**IV**), выход 21%, т. возг. 255° (разл.; из CH_3OH); диметопикрат, т. пл. 244° (разл.; из диметилформамида). Осторожным разложением **IV** при 0,5 *мм* получен мышьяковый аналог пиперазина: $C_6H_5As-CH_2-CH_2As(C_6H_5)CH_2CH_2$ (**V**), выход 29%, т. пл. 142—144° (из ацетона). **V** на холоду с CH_3J образует монойодметилат, т. пл. 211° (из сп.)

а при нагревании — дииодметилат, т. пл. 221° (из CH_3OH); ди-(мето-*n* толуолсульфонат), т. пл. 266° (из сп.); диоксинитрат, т. пл. 188° (из воды). **V** не вступает во взаимодействие с **I** и подобными ему соединениями. **I** не образует продукта циклизации также и с CH_3-$AsCH_2CH_2As(CH_3)CH_2CH_2$ (**VI**), выход 56%, т. кип. 113—114°/24 *мм*, полученным из $BrAs$—CH_2CH_2As·(Br)CH_2CH_2 (**VII**) и CH_3J. **VII** получен при нагревании **V** и HBr, т. пл. 168—170° (из ацетона), с пиперидиновым производным N-пентаметилендитиокарбаминовой к-ты (**VIII**) получено соответствующее производное, т. пл. 185—186° (из $CHCl_3$).HJ (к-та) расщепляет кольцо **V** и при этом образуется этилен-*бис*-(дииодарсин), выход 20%, т. пл. 136° (из $CHCl_3$), с **VIII** образует соответствующее производное, т. пл. 198—199° (из ацетона). Из **III** и *о*-ксилилендибромида получен бромметилат 1,4-дифенил-1,4-диарса-6,7-бензоциклооктена-6, идентифицированный по комплексу соответствующего дииодметилата с 2 молями спирта, т. пл. 160—161° (из сп.). При нагревании щел. р-ра **II** и **I**, вместо циклич. производного, получен ангидрид $C_6H_5AsCH_2CH_2As(C_6H_5)O$ (**IX**), т. пл. 94° (из CH_3OH), который с помощью H_2O_2 был превращен в $C_6H_5As(O)$·$CH_2CH_2As(O)(C_6H_5)O$, т. пл. 191° (из сп.), а последний действием разб. HCl переведен в $HOOAs(C_6H_5)$-$CH_2CH_2As(C_6H_5)OOH$, т. пл. 200° (разл.). Эта же к-та получена при обработке **IX** разб. HNO_3. При нагревании $C_6H_5As(C_2H_5)_2$ и **I** циклизация также не имеет места; вместо циклич. производного с очень небольшим выходом получена смесь $C_6H_5As(C_2H_5)_2(Br)CH_2$-$CH_2Br$, т. пл. 106° (из ацетона), и $C_6H_5As(C_2H_5)_2(Br)$-$CH_2CH_2As(C_2H_5)_2(Br)$, идентифицирован в виде дипикрата, т. пл. 166—167° (разл.). Р. С.

54504. **Циклические диарсины. Часть III. Соединения содержащие восьмичленную диарсинсодержащую кольцевую систему. Д ж о н с, М а н н** (Cyclic diarsines. Pant III. Compounds containing an eight-membered diarsine ring system. J o n e s E m r y s R. H., M a n n F r e d e r i c k G.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 405—410 (англ.)

о-Фенилен-*бис*-(диметиларсин) (**I**), а также 1,4-диметилэтилен-*о*-фенилендиарсин (**II**), т. кип. 99°—101°/0,5 *мм*, вступают во взаимодействие с *о*-ксилилендибромидом (**III**) и его производными с образованием соединений типа (**IV**) и (**V**), термич. разложение которых приводит к образованию As-содержащих производных типа (**VI**). При нагревании **I** и **III** в течение 1 часа при 100° получен моногидрат **IV** (R = H), выход 75%, т. пл. 214—216° (из CH_3OH); диметопикрат, т. пл. 219—220° (разл.; из воды). При нагревании **II** и **III** в тех же условиях получен моногидрат **V** (R = H), выход 47%, т. пл. 214—216° (из CH_3OH); диметопикрат, т. пл. 221—222° (разл.; из воды), аналогичным образом получены моногидрат **IV** (R = Cl), т. пл. 243—244° (из CH_3OH); диметопикрат, т. пл. 213° (из воды); моногидрат **V** (R= Cl), т. пл. 240°; диметопикрат, т. пл. 213—214° (разл.), димето-(+)-камфаросульфонат, т. пл. 298—299° (из сп.), и димето-(+)-бромкамфаросульфонат, т. пл. 271° (разл.; из сп.). В результате осторожного термич. разложения **IV** (R = H) получен **VI** (R = H), выход 53%, т. пл. 129—131° (из хлф. и сп.); монометилат, т. пл. 180—181° (из водн. сп.); $PdBr_2$-производное, т. пл. 336—337° (разл.; из диметилформамида). Предполагается, что разложение **IV** протекает через предварительную диссоциацию его на **I** и **III** с последующей конденсацией 2 молей **III** и 1 моля **I**. Термич. разложение **IV** (R = Cl) приводит к **VI** (R = Cl), т. пл. 191—195° (из хлф.). Аналогичным образом протекает разложение **V**, приводящее к тем же продуктам. Из маточного р-ра после кристаллизации **VI** (R = H) выделен кристаллич. продукт, обработкой которого разб. HNO_3 получен дигидрат моноксинитрата **I**, т. пл. 196—197° (из сп.), при обработке же **I** разб. HNO_3 (к-той) вместо указанного в-ва получен ангидрид ди-(оксинитрат)-*о*-фенилен-*бис*-(диметиларсина), т. пл. 213° (разл.; из сп.); диоксипикрат, т. пл. 138—140° (из воды). Из **VI** (R = H) и $BrCH_2CH_2Br$ при нагревании в течение 6 час. при 125—130° получен (**VII**) т. пл. 223° (разл.; из сп.); дипикрат, т. пл. 216—217° (разл.; из сп. и ацетона). Приведены ИК-спектры **IV**, **V** и кристаллографич. данные **IV**. Обсуждается пространственная изомерия **IV** и **V**. См. пред. реф. Р. С.

$[C_6H_4(\overset{+}{A}s(CH_3)_2CH_2)_2C_6H_4]\ 2Br^-$ **IV**; $[\ \overset{+}{A}s(CH_3)CH_2\ \ \overset{+}{A}s(CH_3)CH_2\ ]\ 2Br^-$ **V**

$[C_6H_4(CH_2)_2As-]_2C_6H_4$-*o* **VI**; $[C_6H_4(CH_2)_2\overset{+}{A}s(C_6H_4\text{-}o)(CH_2)_2\overset{+}{A}s(CH_2)_2C_6H_4]\ 2Br^-$ **VII**

54505. **Циклические диарсины. Часть IV. Производные 5,10-дигидро-5,10-диметиларсантрена. Д ж о н с, М а н н** (Cyclic diarsines. Part IV. Derivatives of 5 : 10-dihydro-5 : 10-dimethylarsanthren. J o n e s E m r y s R. H., M a n n F r e d e r i c k G.), J. Chem. Soc , 1955, Febr., 411—422 (англ.)

Описано взаимодействие 5,10-дигидро-5,10-диметиларсантрена (**I**) с Br_2, галоидными алкилами, $BrCH_2CH_2$-Br (**II**), $Br(CH_2)_3Br$ (**III**) и ксилилендибромидом (**IV**), некоторые превращения образующихся продуктов и их структурные особенности. **I** получен из 5,10-дигидро-5,10-дихлорарсантрена с CH_3MgJ в C_6H_6, выход 90%, т. пл. 191—192,5° (из $CHCl_3$ и сп.). При нагревании **I** и CH_3Br (избыток) при 50° в течение 2 час. получен монобромметилат **I**, т. пл. 219° (из CH_3OH), а при 100° в течение 6 час. получен дибромметилат **I**, т. пл. 302° (из воды); диметопикрат, т. пл. 282° (разл.; из диметилформамида); ди-мето-*n*-толуолсульфонат), т. пл. 316° (разл.; из CH_3OH); моноиодметилат получен из **I** и CH_3J, т. пл. 222° (из сп.); иодметилат **I**, т. пл. 263° (разл.; из воды) получен обменной р-цией ди-(мето-*n*-толуолсульфоната) **I** и NaJ. При действии на **I** смесью конц. H_2SO_4 и дымящей HNO_3 не происходит нитрования, а выделен диоксинитрат **I**, т. пл. 224° (из воды); диоксипикрат, т. пл. 210° (разл.: из воды). Из **I** и **II** в запаянной трубке при 125—130° в течение 6 час. получен дибромметилат арсантрена (**V**), выход 60%, т. пл. 256° (из CH_3OH); диметопикрат, т. пл. 244° (разл.; из сп.); иодметилат **V**, т. пл: 214° (разл.; из CH_3OH). **V** получен также из **I** и Br_2. При нагревании **V** в вакууме (0,1 *мм*) получен 5-бром-5,10-дигидро-10-метиларсантрен (**VI**), выход 81%, т. пл. 175—177° (из бзл.); 5-иодпроизводное, т. пл. 174—178° (из ацетона). При нагревании (24 часа, 100°) **I** и **II** (1 : 2) в CH_3OH происходит циклизация, в результате которой получен 1,4-диметилэтилен-ди-(*о*-фенилендиарсоний)-дибромид (**VII**) (моногидрат), выход 63%, т. пл. 272° (разл.; из CH_3OH); дипикрат, т. пл. 273° (разл.; из диметилформамида); дииодид, т. пл. 248° (разл.; из CH_3OH). При нагревании **VII** при 0,1 *мм* получен **I**. Нагреванием **I** и **II** в соотношении 1 : 1 получен этилен-*бис*-5-(5,10-дигидро-5,10-диметиларсантроний)-дибромид (**VIII**), выход 47%, т. пл. 195° (из CH_3OH); дипикрат, т. пл. 237° (разл.; из CH_3OH); дигидрат дииодида, т. пл. 185° (из CH_3OH). **I** и **III** при 155—160° образуют 1,4-диметилтриметилен-ди-(*о*-фенилендиарсоний дибромид) (**IX**),

выход 52%, т. пл. 267—268° (из CH_3OH); дипикрат, т. пл. 252° (разл.; из CH_3COOH), Термич. разложение **IX** приводит к образованию **I**, выход 82%. В зависимости от т-ры **I** и **IV** образуют различные в-ва; при нагревании **I** и **IV** (2 часа, 130°) получены 5,5,10,10-*бис*-(*о*-ксилилендиарсантроний)-тетрабромид (**X**), выход 8%, т. пл. 273° (разл.; из сп.), и монобромметилат ди-(*о*-фенилен)-*о*-ксилилендиарсина (**XI**), выход 65%, т. пл. 200° (из CH_3OH); при 160° выход **X** и **XI** соответственно равен 39 и 20%. При соотношении же **I** и **IV** 1 : 2 получен только **X**, выход 64%. Из **X** и NaJ в CH_3OH получен тетраиодид, т. пл. 244° (разл.; из CH_3OH), а с пикриновой к-той получен декагидрат тетрапикрата **X**, т. пл. 252° (разл.). Аналогичным образом были получены монойодметилат **XI**, т. пл. 197° (из CH_3OH), и монопикрат, т. пл. 211° (из сп.). Нагревание эквимолекулярых кол-в **XI** и **IV** приводит к образованию **X**, выход 66%. Предполагается, что бензольные кольца ксилиленовых мостиков **X** могут располагаться по одну или по разные стороны плоскости всех четырех As — CH_2-связей, обуславливая тем самым наличие *цис-транс*-изомерии. Для доказательства структуры **X** приведены данные кристаллографич. анализа. С целью изучения легкости образования солей типа **VII** был осуществлен синтез подобных в-в, содержащих заместители в одном из бензольных ядер. Из *о*-арсаниловой к-ты (**XII**) и *n*-толуолдихлорарсина, по Барту, был получен ангидрид *о*-арсинофенил-*n*-толилмышьяковой к-ты, выход 68%, т. пл. 382—383° (разл.), который при обработке SO_2 в конц. HCl был превращен в *о*-дихлорарсинфенилен-*n*-толиларсинхлорид, нагреванием которого в вакууме был получен 5,10-дихлор-5,10-дигидро-2-метиларсантрен (**XIII**), т. кип. 188—193° / 0,5 *мм*. При взаимодействии последнего с CH_3MgJ в C_6H_6 получен 5,10-дигидро-2,5,10-триметиларсантрен, выход 90%; монойодметилат, т. пл. 215—216° (из сп.); моногидрат дибромметилата, т. пл. 265° (из CH_3OH); диметопикрат, т. пл. 258° (разл.; из диметилформамида в сп.). **XIII** не образует кристаллич. производных с **II** и **III**; при нагревании с **IV** (100°, 1,5 часа) с последующей обработкой р-ром NaJ получен 5,10,5′10′-тетрагидро-2,5,10,2′,5′10′-гексаметил-5,5′,10,10′-*бис*-*о*-ксилилен-*бис*-(арсантроний)-тетраиодид (моногидрат), выход 70%, т. пл. 180—181° (разл.; из CH_3OH); тетрапикрат, т. пл. 171—173° (из водн. CH_3OH); дигидрат тетра-(+)-бромкамфорсульфоната, т. пл. 257—258° (разл.; из ацетона); дигидрат тетраантимонил-(+)-тартрата, т. пл. 239° (из водн. сп.). При р-ции же Барта между **XII** и *n*-метоксифениларсеноксидом получен ангидрид *о*-арсенофенил-*n*-метоксифенилмышьяковой к-ты, выход 57%, т. пл. 373° (разл.), который при обработке SO_2 в конц. HCl был превращен в $ClAs(o\text{-}C_6H_4)As(Cl)O$, выход 84%, т. пл. 148—150° (из циклогексана). Взаимодействие же в условиях подобных описанным **XII** с *n*-нитрофенилдихлорарсином, с последующей обработкой продукта р-ции SO_2 в конц. HCl, приводит к образованию *бис*-(дихлорарсин)-*азо*-бензола, выход 78%, т. пл. 129—13 Р. С.

54506. О реакции хлористого ацетила с трехокисью мышьяка и образование метилен-*бис*-дихлорарсина. Гутбир, Плуст (Über die Reaktion des Acetylchlorids mit Arsen (III)-oxyd und die Bildung des Methylen-*bis*-dichlorarsins. Gutbier Heiner, Plust Heinz-Günther), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1777—1786 (нем.)

При взаимодействии As_2O_3 (**I**) с избытком CH_3COCl (**II**) (100°, 30 час.) образуются $AsCl_3$ (**III**), $As(CH_3COO)_3$ (**IV**), $(CH_3CO)_2O$ (**V**) и в небольшом кол-ве $CH_3COOAsCl_2$ (**VI**). Исследование продуктов р-ции проводилось масспектрометрич. методом. Для выяснения механизма р-ции изучена зависимость состава реакционной смеси от времени протекания процесса. Предложены следующие одновременно протекающие р-ции: 1) **I** + +6**II**$\rightleftarrows$2**III** + 3**V**; 2) **III** + 3**V**$\rightleftarrows$**IV** + 3**II**; 3) 2**III**+**IV**$\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$3$(CH_3COO)AsCl_2.CH_2(AsCl_2)_2$ (**VII**) образуется при нагревании (175°) из **IV** в присутствии **II**, $AlCl_3$ (**VIII**) и избытка **III**. Предполагают, что для образования **VII** необходимо наличие CH_3COOAs-группы, при пиролизе которой отщепляется CO_2 и образуется связь —C-As. Точным масспектрометрич. исследованием изучено термич. разложение **IV**, проводившееся в кварцевой трубке при 50, 90, 120, 150° в течение 30 мин. и 180, 220° (20 мин.) в атмосфере аргона. При этом обнаружены **V**, CO_2, CH_3COOH (**IX**). Предложены три последовательные стадии разложения: **IV**$\rightarrow CH_3COOAsO$ (**X**) + **V**; **X**$\rightarrow CH_3AsO$ (**XI**) +CO_2; **XI**$\rightarrow (AsCH)_x + xH_2O$. При этом H_2O с **V** образует **IX**. **XI** в присутствии хлорсодержащих соединений превращается в CH_3AsCl_2 (**XII**). Далее **XII** реагирует непосредственно с **III** и образует **VII**. В присутствии **VIII** образование **VII** происходит через промежуточный комплекс. **IV** получен из 20 *г* **I** и 100 *мл* свежеперегнанного **V** с добавкой 5 *г* **IV**, ускоряющего р-цию, нагреванием в течение 10—15 мин., выход 82%. После отгонки **V** продукт перегонялся при 124°/6 *мм*. Очищен возгонкой, т. пл. 82,5°. **VII** получен прибавлением по каплям при перемешивании к смеси из 100 *г* **IV**, 33 *мл* **III** и 16 *г* **VIII** 65 *г* **II** и последующим нагреванием в течение 2 час. при 150° и еще 2 час. при 175°, **VII** перегнан выше 80°/4 *мм*, выход 35%, т. пл. 73° (из бзн.). З. К.

54507. Третичные фосфины. IV. Применение фосфиниминов для введения первичной аминогруппы. Хорнер, Гросс. (Die Vernendung der Phosphin-imine zur Einführung primärer Aminogruppen. Tertiäre Phosphine. IV. Horner L., Gross A.), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 1—2, 117—134 (нем.)

Синтезирован ряд фосфиниминов $(C_6H_5)_3P = NR$ (**I**) р-цией $(C_6H_5)_3P$ (**II**) с азидами RN_3 (**III**) (Standinger H., Hauser Ernst, Helv. chim. acta, 1921, **4**, 861). При р-ции некоторых **III** с **II** выделены промежуточные продукты $(C_6H_5)_3PN_3R$ (**IV**). C_6H_5COOH с **I** образует $C_6H_5CONHC_6H_5$ (**V**). При кислом гидролизе **I** получены амины с высокими выходами. Предложен новый метод замены галоида в галоидопроизводном на первичную аминогруппу: из галоидопроизводного в р-ции с NaN_3 получают **III**, который с **II** дает **I**, гидролизующийся в RNH_2 и $(C_6H_5)_3PO$ (**VI**). Получены гликоколь (**VII**), α-аминоизомасляная к-та (**VIII**), фенилаланин (**IX**), глутаминовая к-та (**X**), *n*-нитрофенилаланин (**XI**), β-аланин (**XII**), ε-бензоиллизин (**XIII**). По кинетич. измерениям скорость образования **IV** значительно ниже скорости разложения **IV** до **I**. Измерены константы скорости *K* р-ций **I** с **III** (приводятся для **III** R, *K* (c^{-1}, t^{-1}): $n\text{-}NO_2C_6H_4$, 16,3; $n\text{-}HOOCC_6H_4$, 7,37; $n\text{-}CH_3OOCC_6H_4$, 6,85; $n\text{-}ClC_6H_4$, 3,61; $o\text{-}CH_3OOCC_6H_4$, 2,43; $n\text{-}C_6H_5C_6H_4$, 2,40; C_6H_5, 1,57; $n\text{-}CH_3OC_6H_4$, 1,25; $n\text{-}CH_3C_6H_4$, 1,23; $n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$, 0,715; $C_2H_5OOCCH_2$, 0,528; $CH_3OOCCH_2CH_2$, 0,170; $C_6H_5CH_2$, 0,152. Показано, что правило Гаммета сохраняется при р-ции **III** с **II**. В ф-ле $\lg \frac{K_s}{K'} = \sigma\rho$ (K_s — есть *K* для арилазида с заместителем в ядре, *K′* — есть *K* для фенилазида) для ρ найдено 1,36. 5,24 *г* **II** в 20 *мл* диоксана (**XIV**) смешивают с р-ром 3,26 *г* **III** ($R = o\text{-}HOOCC_6H_4$) в 20 *мл* **XIV** при 0° и через 1 час кристаллы отделяют. Выход **IV** ($R = o\text{-}HOOCC_6H_4$) 87%, желтые пластинки, растворимы в $CHCl_3$, нерастворимы в эфире и **XIV**, при 140—150° выделяют N_2 и переходят в **I** ($R = o\text{-}HOOCC_6H_4$). **III** ($R = н\text{-}C_4H_9$) с **II** в эфире при 0° дает кристаллы, т. пл. 106—108° (разл.), вероятно, **IV** ($R = н\text{-}C_4H_9$).

1,63 *г* **III** ($R = C_6H_5CS$) с 2,62 *г* **II** в 25 *мл* **XIV** кипятят 30 мин. и выделяют C_6H_5CN и $(C_6H_5)_3PS$ (**XV**). Для получения **I** смешивают эквимолекулярные кол-ва **II** и **III** в р-ре C_6H_6 и отгоняют по охлаждении **I**. Для **I** перечисляются R, т. пл. °C: *п*-$NO_2C_6H_4$, 159; *п*-$CH_3OOCC_6H_4$, 148; *п*-ClC_6H_4, 121; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 118; *о*-$HOOCC_6H_4$, 222; *о*-$CH_3OOCC_6H_4$, 171. Для хлоргидрата **I** ($R =$ *п*-$C_6H_5C_6H_4$), т. пл. 180°. Для **I** ($R = C_6H_5SO_2$), т. пл. 154° (из бзл.), **I** ($R =$ *о*-OHC_6H_4CO), т. пл. 207° (из бзл.), **I** ($R = H_2NCO$), т. пл. 180° (из бзл.-петр. эф.). 0,01 *моля* **I** ($R = C_6H_5$) в ксилоле и 1,22 *г* C_6H_5COOH кипятят 2 часа, получают 0,59 *г* **V** и **VI**. Для получения **III** ($R =$ *н*-C_4H_9) 23 *г* *п*-$CH_3C_6H_4$-$SO_2OC_4H_9$-*н*) с 10 *г* NaN_3 в 20 *мл* воды и 150 *мл* ацетона кипятят 15 час. и после перегонки р-р $C_4H_9N_3$ вводят в р-цию с 0,1 *моля* **II**, через ~12 час. добавляют р-р 15 *мл* конц. HCl в 50 *мл* воды и ацетон отгоняют. Выход *н*-$C_4H_9NH_2 \cdot HCl$ 48%. 12,7 *г* *п*-CH_3-$C_6H_4SO_2OC_6H_{11}$ в 100 *мл* ацетона с 5 *г* NaN_3 в 25 *мл* воды кипятят 15 час. Выход **III** ($R = C_6H_{11}$) 67%, т. кип. 52°/12 *мм*. 1,25 *г* **III** ($R = C_6H_{11}$) в 50 *мл* CS_2 смешивают с 2,62 *г* **II** и кипятят 2 часа, осадок **XV**, 2,3 *г*. На фильтрат действуют анилином и получают 2,0 *г* $C_6H_{11}NHCSNHC_6H_5$. Аналогично из 0,01 *моля* **III** ($R = C_6H_5CH_2$) и 0,01 *моля* **II** в CS_2 получают 2,6 *г* **XV** и 1,8 *г* $(C_6H_5CH_2NH)(C_6H_5NH)CS$. К 13 *г* **III** ($R = CH_2COOC_2H_5$) в 50 *мл* C_6H_6 добавляют р-р 30 *г* **II** в 100 *мл* C_6H_6 и кипятят 5 час. После гидролиза 40%-ной HBr и экстракции выделяют **VI**, выход 96% и бромгидрат **VII**, выход 92%. Из 13,5 *г* α-азидоизомасляной к-ты и 26 *г* **II** получают **VIII**, выход 70%. Из 50 *г* бензилмалонового эфира и 32 *г* Br_2 в CCl_4 получают бензилброммалоновый эфир, выход 83%, из которого получают бензилазидомалоновый эфир в эфирном р-ре, последний при р-ции с **II** дает **I** $R = C(COOC_2H_5)_2(CH_2C_6H_5)$, выход 59%, т. пл. 118°. Гидролиз осуществлен в р-ре лед. CH_3COOH-40%-ной HBr (1 : 1) (кипячение 3—5 час.); выход бромгидрата **IX** 95%. **X** получают из **III** [$R = CH_3OOCCH_2CH_2C(COOC_2H_5)_2$]; выход бромгидрата **X** 100%. Из **III** [$R = CH(COOC_2H_5)(CH_2C_6H_4NO_2$-*n*)] и **II** получают **XI**, выход бромгидрата 77%. Из **III** ($R = CH_2CH_2COOCH_3$) и **II** при дальнейшем гидролизе с конц. HBr получают **XII**, выход бромгидрата 88%. Из **III** [$R = C_6H_5$-$CONH(CH_2)_4CHCOOH$] и **II** при дальнейшем гидролизе с $CH_3COOH + HBr$ (1 : 1) получают **XIII**, выход 68%. **III** $R =$ *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ получают из *п*-$(CH_3)_2$-$NC_6H_4N_2 \cdot H_2SO_4$ и NaN_3 в присутствии Cu, выход 31%, т. пл. 40°, пикрат, т. пл. 128°. Часть III см. РЖХим, 1956, 54317. В. Г.

54508. Третичные фосфины. V. Фосфазины и фосфониумилиды. Хорнер, Лингнау (Über Phosphazine und Phsophonium-ylide. Tertiäre Phosphine V. Horner L., Lingnau E.), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 1/2, 135—137 (нем.)

Для доказательства строения фосфониумилидов $R_2C = PR'_3$, которые получаются при пиролизе фосфазинов $R_2C = N—N = PR'_3$ (Staudinger H., Helv. chim. acta, 1919, 2, 619, 635) получены трифенилфосфониумфлуоренилид (I) и трифенилфосфониумдифенилметилид $(C_6H_5)_2C = P(C_6H_5)_3$ (**II**) из бромистого 9-флуоренилтрифенилфосфония (**III**) и бромистого дифенилметилтрифенилфосфония $[(C_6H_5)_2CHP(C_6H_5)_3]Br$ (**IV**). Получить **I** пиролизом фосфазина, синтезированного из 9-диазофлуорена и $(C_6H_5)_3P$ (**V**), не удалось. Для получения **III** 2,4 *г* 9-бромфлуорена и 2,6 *г* **V** в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час. Выход **III** 50%, т. пл. 310° (из сп.-эф.). 0,75 *г* **III** суспендируют в 10 *мл* 2 н. NaOH и взбалтывают с $CHCl_3$ 4 раза по 15 *мл*. Для **I** т. пл. 278° (из бзл.-петр. эф.), желтые кристаллы. При нагревании до кипения 0,5 *мл* **I** в 10 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ получают бесцветный продукт присоединения, т-ра разл. >300°. 11,5 *г* $(C_6H_5)_2CHBr$ (**VI**) и 12,5 *г* **V** нагревают 0,75 часа при ~100°, продукт промывают эфиром. Выход **IV** 50%, т. пл. 230° (из метанола — воды (1 : 1)). **IV** суспендируют в эфире с небольшим кол-вом спирта, добавляют Na и взбалтывают 15 мин. Для **II** т-ра разл. 172° (из бзл.), красные иглы, быстро изменяющиеся на воздухе. 1 *г* $(C_3H_5)_3P$ (**VII**) в 25 *мл* C_6H_6 нагревают с избытком **VI** (~100°) до прекращения запаха **VII**. Для $[(C_6H_5)_2CHP(C_2H_5)_3]Br$ (**VIII**) т. пл. 270° (из метанола — эф. (1:4)). При действии C_2H_5ONa на **VIII** получить соответствующий «илид» не удалось. См. пред. реф. В. Г.

54509. Третичные фосфины. VI. Восстановление органических перекисей третичными фосфинами. Хорнер, Юргелейт (Die Reduktion organischer Peroxyde mit tertiären Phosphinen. (Tertiäre Phosphine. VI.). Horner L., Jurgeleit W.), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 1—2, 138—152 (нем.)

Органические перекиси (ОП) гладко восстанавливаются $(C_6H_5)_3P$ (**I**) и $(C_2H_5)_3P$ (**II**). **I** и **II** при этом окисляются до $(C_6H_5)_3PO$ (**III**) и $(C_2H_5)_3PO$ (**IV**). Гидроперекиси (ГП) с **I** восстанавливаются до соответствующих спиртов. Использованы следующие ГП (здесь и ниже в скобках выход в % продукта восстановления): кумола (**V**) (88), третичного бутила (90), тетрагидрофурана (**VI**) (90), трифенилметила (98), циклогексена (71). **II** восстанавливает ГП тетралина (99). Перекись α-оксиэтила с **I** образует ацетальдегид (70). Перекись 1-окси-1-'-гидроперекиси дициклогексила (**VII**) и перекись 1,1'-диоксидициклогексила с **I** восстанавливаются до циклогексанона. Перекиси алкилов ROOR (**VIII**) с **I** и **II** реагируют медленнее по сравнению с ГП. **VIII** ($R = C_2H_5$) с **II** в C_6H_6 (80°, 24 часа) дает эфир. **VIII** ($R =$ *трет*-C_4H_9) с **I** восстанавливается (110—120°, 3 часа) до (*трет*-$C_4H_9)_2O$ (**IX**) (81). При т-ре 150—160° происходит радикальный распад **VIII** ($R =$ *трет*-C_4H_9) с образованием ацетона (выход 60%), **IX** (30) и **III**. **VIII** ($R = (C_6H_5)_3C$) не реагирует с **I** или **II** (~20° или 80—90°). Аскаридол с **I** в лигроине (130—140°, 60 час.) дает (**X**). Озонид 2,3-диметилбутадиенсульфона (**XI**) с **II** дает $(CH_3COCH_2)_2SO_2$. $C_6H_5CO—O—OH$ с **I** дает C_6H_5COOH (98), $C_6H_5CO—O—OC_4H_9$-*трет*. с **I** восстанавливается до $C_6H_5COOC_4H_9$-*трет* (86). Перекиси к-т с **II** гладко дают ангидриды к-т. Использованы следующие перекиси: дибензоила (**XII**) (80), ди-*п* хлорбензоила (80—90), бензоил-*п*-анизоила (**XIII**) (60), бензоилгидроциннамоила (**XIV**) (70), бензоил-*п*-нитробензоила (90), бензоилфенацетила (**XV**) (98), монометилового эфира терефталевой к-ты (**XVI**) (54), N-бензоил-ε-аминокапроновой к-ты (**XVII**) (40). Для **V**, **VI**, **XII** и **VII** приведены кинетические кривые восстановления. **I** предложен в качестве ингибитора самоокисления в-в, в частности эфира. **I** окисляется NO_2 (при пропускании через р-р **I** в петр. эф.) до **III**. Для объяснения механизма р-ции **I** или **II** с ОП, в частности с **VIII**, предложено образование в качестве промежуточного продукта четвертичной фосфониевой соли $[R'\overset{-}{O}R''\overset{+}{O}PR_3]$, которая распадается далее до $[R'OR''R_3\overset{-}{P}\overset{+}{O}]$ и, наконец, до эфира и **III**. Для проведения р-ции **II** с ОП к р-ру ОП в эфире, петролейном эфире или C_6H_6 добавляют **II** (в избытке) в р-рителе. Когда вся ОП прореагирует (контроль см. Waters W. A., Robertson A., J. Chem. Soc., 1948, 1584), избыток **II** окисляют воздухом и **IV** отмывают водой. Аналогично проводят восстановления ОП с **I**. При р-ции 0,024 моля **I** с 540 *мл* эфира, облученного УФ-светом (до содержания ОП 29,5 *ммоля/л*) выделены 331 *мг* в-в, т. кип.

55°, n_D^{20} 1,3599 и 296 *мг* в-ва, т. кип. 120°, n_D^{20} 1,3691 (строение не установлено). Из **XIII** получают C_6H_5-$COOC_6H_4OCH_3$-*n*, т. кип. 158—160°/0,02 *мм*, n_D^{20} 1,5888. Из **XIV** получают ангидрид бензойной и гидрокоричной к-ты, т. кип. 152—154°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5600. Из **XV** получают ангидрид бензойной и фенилуксусной к-ты, т. кип. 138—139°/2 *мм*, n_D^{20} 1,563. **XVI** получают при добавлении по каплям 1 моля *n*-CH_3OO-CC_6H_4COCl в ацетоне к 0,75 моля H_2O_2 (5%-ный водн. р-р) и 1,5 моля C_5H_5N при охлаждении, выход **XVI** 15%, т. пл. 140—143°. Для получения **XVII** 0,1 моля N-бензоил-ε-аминокапроновой к-ты переводят в хлорангидрид (**XVIII**) действием 0,2 моля $SOCl_2$. **XVIII** обрабатывают в ацетоне 25%-ным р-ром NaOH и H_2O_2, выход **XVII** 10%, т. пл. 128° (из $CHCl_3$-петр. эф.). В. Г.

54510. О некоторых структурных особенностях фосфорорганических соединений. Серра, Малатеста (Su alcune particolarità strutturistiche degli organo-fosfori. Serra Maria, Malatesta Paolo), Ann. chimica, 1955, **45**, № 11, 911—917 (итал.)

Исследованы спектры поглощения и структура диметилового (I), триметилового (II), триизоамилового эфира (III) фосфористой к-ты, диметилового эфира метилфосфиновой к-ты (IV), диазоамил хлорфосфата (V) и триметилфосфата (VI). Все метиловые эфиры мономерны. При нагревании (180°, 10 час.) **I** переходит в димер (**VII**), что подтверждается ИК-спектрами **I** и **VII**. Последний образуется, вероятно, за счет водородных связей. Судя по УФ-спектрам **VI** не подвергается омылению в воде в течение 48 час., а **II** заметно омыляется за 24 часа. Добавка 1% спирта стабилизирует водн. р-р **II** в течение 15 дней. Особенности УФ-спектра **II**, вероятно, объясняются наличием ионной структуры. **I** и **VII** почти не поглощают в области до 220 *мμ*. Приведены УФ-спектры в спирте и воде для **II**, **III**, **IV** и **V**. С. З.

54511. Деалкилирование и дебензилирование средних эфиров фосфорной кислоты. Фосфорилирование окси- и аминосоединений. Зервас, Диларис (Dealkylation and debenzylation of triesters of phosphoric acid. Phosphorylation of hydroxy and amino compounds. Zervas Leonidas, Dilaris Irene), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5354—5357 (англ.)

Эфиры $(XC_6H_4CH_2O)_3PO$ (**I**) и $(XC_6H_4CH_2O)_2PO(OR)$ (**II**) при нагревании с NaJ и BaJ_2 претерпевают дебензилирование (Д) с образованием солей к-т $(XC_6H_4$-$CH_2O)_2POOH$ (**III**) и $(XC_6H_4CH_2O)(RO)POOH$ (**IV**). Р-р 0,01 моля **I** (X = H) и 0,011 моля NaJ в 20 *мл* ацетона кипятят 20 мин. (метод А). Выход Na-соли **III** (X = H) 75%. Подкислением HCl (к-той) получают **III** (X = H), выход 96%. Р-цию **I** (X = H) с NaJ проводят также в $CH_3COC_2H_5$ (кипячение 5—6 мин.) или C_5H_5N (1—2 мин., 100°). Д неочищ. **I** (X = H) (из $C_6H_5CH_2Cl$ и Ag-соли **III** (X = H) с NaJ в ацетоне (кипячение 20—30 мин.) дает Na-соль **III** (X = H), выход 65% (метод Б). Из $(C_2H_5O)_3PO$ в $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ получают $[(C_2H_5O)_2POO]_2)Ba$, выход 90%. Перечисляются для **III** — X, выход в % (метод А): H, Ba-соль, 97; *n*-NO_2, Na-соль, 96; *n*-NO_2, 75; *n*-NO_2, Ba-соль, 98; *n*-Br, Na-соль, 96; *n*-Br, 96; *n*-Br, Ba-соль, 98; *n*-J, Na-соль (в $CH_3COC_2H_5$), 91; *n*-J, 93, т. пл. 178°; *n*-C_6H_5, Na-соль, 97; *n*-C_6H_5, 92, т. пл. 148—150°. **I** (X = *n*-C_6H_5) с H_2 и Pd в р-ре NaOH в CH_3OH (каталитич. гидрогенизация (КГ)) дает *n*-$C_6H_5C_6H_4CH_3$ и H_3PO_4, выход колич. При Д **I** получают $XC_6H_4CH_2J$; перечисляются X, выход в %, т. пл. °C: *n*-NO_2, 91, —; *n*-Br, 80, —; *n*-J, 90, 88—89; *n*-C_6H_5, 85, 102. *n*-$C_6H_5C_6H_4$-CH_2Br (**V**) получают из *n*-$C_6H_5C_6H_4CH_3$ и бромсукцинимида в CCl_4 (кипячение 18 час.), выход 50%. Из **V** и KJ получают *n*-$C_6H_5C_6H_4CH_2J$. Для **I** приведены X, выход в %, т. пл. °C: *n*-J, 85, 164; *n*-C_6H_5, 85, 173. Из **III** (X = *n*-NO_2, *n*-J) с PCl_5 в $CHCl_3$ получают $(n\text{-}NO_2C_6H_4CH_2O)_2POCl$ (**VI**) и $(n\text{-}JC_6H_4)(CH_2O)_2POCl$ (**VII**), выход 96 и 75%, т. пл. 107° и 89°. 0,025 моля **VI** с 5,4 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 6 *мл* C_5H_5N в $CHCl_3$ дают **II** (X = *n*-NO_2, R = *изо*-C_3H_7), выход 60%, который с NaJ в ацетоне дает Na-соль **IV** (X = *n*-NO_2, R = *изо*-C_3H_7), выход 90% (неочищ.), при подкислении получают **IV**, выход колич., т. пл. 69—70° (из сп.). При КГ **IV** (X = *n*-NO_2, R-*изо*-C_3H_7) получают *изо*-$C_3H_7OPO(OH)_2$, выделяют в виде Ba-соли. Аналогично из **II** (X = *n*-J, R = *н*-C_4H_9) получают *н*-$C_4H_9OPO(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Из **VI** и *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$ в $CHCl_3$ получают $(n\text{-}NO_2C_6H_4CH_2O)_2$-$PONHC_6H_4CH_3$-*n* (**VIII**), выход 65%, т. пл. 155° (из сп.). КГ **VIII** получают *n*-$CH_3C_6H_4NHPO(OH)_2$ (выделена в виде Ba-соли, выход 81%). Na- и Ba-соли β-D-глюкозотетраацетат бензил-1-фосфата получают Д β-D-глюкозотетраацетат дибензил-1-фосфата. Для свободной к-ты выход 90%, т. пл. 110—111°. В. Г.

54512. Химические и фармакологические исследования этанол-β-аминофосфорной кислоты. Новый метод синтеза этого вещества. Феррари, Феррари (Ricerche chimiche e farmacologiche sull'acido etanol-β-amino-fosforico. Nuovo metodo di sintesi della sostanza. Ferrari V., Ferrari G.), Arch. sci. biol., 1953, **37**, № 1, 1—18 (итал.)

Синтез этанол-β-аминофосфорной к-ты (I) проведен по схеме: $H_2NCH_2CH_2OH + H_3PO_4 \rightarrow OP(OH)_2ONH_3$-$CH_2CH_2OH \rightarrow OP(OH)ONH_3—CH_2CH_2O$ (кольцо: O-связь замыкается на P). К 78,4 *г* 50%-ного р-ра H_3PO_4 при охлаждении (⩽10°) приливают постепенно 48,8 *г* 50%-ного р-ра моноэтаноламина. Р-р концентрируют при 185°/8 *мм* (3 часа), кристаллизуют из кипящей воды, выход 60 *г*, т. пл. 235°. Получены ди- и моно-Na- и K-соли, а также Ca- и Mg-соли **I**. **I** является продуктом обмена и лишен заметной токсичности даже в пероральной или парэнтеральной разовой дозе 3 *г/кг* или в многосуточных дозах по 0,2 *г/кг*. **I** на дыхание и кровообращение существенно не влияет. Он очень легко всасывается из пищеварительного тракта. После внутривенного введения **I** конц-ия его в плазме быстро падает за счет выделения почками и концентрирования в тканях — преимущественно в селезенке и печени. Конц-ия в печени выше у нефректомированных животных. Почками **I** выделяется при пероральном введении только в виде этаноламина и H_3PO_4, при внутривенном введении сначала происходит выделение нерасщепленного **I**. У здоровых людей с мочой выделялось ~50% введенного **I**. Г. В.

54513. Два диселенида. Гоин, Вон (Two bis-selenides. Coheen David W., Vaughan Wyman R.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1019—1020 (англ.)

Обработкой NaSeH 2-этилгексилбромидом получен 2-этилгексилселенол-1, выход 64,5%, т. кип. 68,5—70°/8 *мм*, обработкой Na-соли которого в сухом C_6H_6 1,6-дибром-*н*-гексаном (I) получен гексаметилен-*бис*-(2-этилгексилселенид), выход 76%, т. кип. 183°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5030. Аналогичным образом был получен циклопентилметилселенол (II), т. кип. 61—62°/13 *мм*, Na-соль которого обработкой I превращена в гексаметилен-*бис*-(циклопентилметилселенид), выход 42%, т. кип. 175—180°/0,1 *мм*. **II** был получен также и из селеномочевины, которая обрабатывалась в воде циклопентилметилбромидом, с последующим восстановлением образовавшегося диселенида с помощью $LiAlH_4$ до **II**, выход 68%. Р. С.

54514. Борофторид натрия, как фторирующий агент. Лотон, Леви (Sodium fluoborate as a fluorina-

ting agent. Lawton Emil A., Levy Arthur), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6083 (англ.)

Предложен метод замены Cl у атома Si на F действием $NaBF_4$ (I) в среде ацетона на примере р-ции: $(C_6H_5)_3Si$-Cl + I + $(CH_3)_2CO$ → $(C_6H_5)_3SiF$ + NaCl + $(CH_3)_2$-$CO \cdot BF_3$. 0,0215 моля $(C_6H_5)_3SiCl$ растворяют в сухом ацетоне и вливают в р-р 0,0203 моля I в ацетоне, через 2 часа отфильтровывают осадок NaCl (выход 76%), из фильтрата выделяют $(C_6H_5)_3SiF$ (II), выход 54%, т. пл. 59—60°, неочищ. $(CH_3)_2CO \cdot BF_3$ и следы $(C_6H_5)_4Si$. Выход II может быть повышен до 66%. С. И.

54515. Нитрование *о*-фтортолуола. Сушицкий (The nitration of *o*-fluorotoluene. Suschitzky H.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 4026—4027 (англ.)

Проверялась р-ция нитрования *о*-$FC_6H_4CH_3$ (Schiemann, Ber., 1929, 62, 1794; Varma, J. Indian Chem. Sec., 1944, 21, 112). Кроме 2-фтор-5-нитротолуола (I) с выходом 84% и 2-фтор-6-нитротолуола (II) с выходом 6% образуется 2-фтор-4-нитротолуол (III), выход 10%. Из реакционной смеси I выделен в виде 5-нитро-2-пиперидинотолуола, т. пл. 48° (из бзл.), и 2-циклогексиламино-5-нитротолуола, т. пл. 93° (из сп.); II и III после восстановления $SnCl_2$ и бензоилирования — в виде 6-бензамидо-2-фтортолуола, т. пл. 158—159° (из сп.), и 4-бензамидо-2-фтортолуола, т. пл. 127—128°. Л. В.

54516. Фторорганические соединения. II. Получение и реакции некоторых двухосновных фторированных кислот. Фир, Троуэр, Вейч (Organic fluorine compounds. II. Preparation and reactions of some fluorodibasic acids. Fear E. J. P., Thrower J., Veitch J.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 11, 589—594 (англ.)

При окислении смеси полифторциклогексенов (I) в нейтр. среде получают 3-*н*-гептафторадипиновую к-ту (II). При щел. окислении смеси I или II происходит деструкция с образованием дифтормалоновой к-ты (III) и тетрафторянтарной к-ты (IV), которые разделяют через анилиновые соли или разгонкой метиловых эфиров. $POCl_3$ (V) образует с IV тетрафторянтарный ангидрид (VI), а с III дифтормалонилхлорид (VII). При конденсации VI с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ получают $C_6H_5COCF_2CF_2COOH$ (VIII), которая при восстановлении по Клемменсену образует $C_6H_5(CH_2)_3COOH$ (IX). 1 ч. смеси I, полученную из C_6H_6 и MnF_3 с т. кип. <130°, кипятят 10 час. с 1—2 ч. $KMnO_4$ в 4 ч. воды. Выход II 65—90%, т. пл. 131—132° (сублимация и кристаллизация из бзл.), диэтиловый эфир II, т. кип. 125,5—127°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,369, диамид, т. пл. 204—205°, гексаметилендиаммониевая соль II, т. пл. 232—234° (разл.), дианилиновая соль, т. пл. 198—200°. 10 *г* смеси I с т. кип. 60—130°, 32 *г* $KMnO_4$ и 85 *мл* 1,5 н. р-ра NaOH кипятят 46 час., получают смесь к-т с т. кип. 121—125°/1,5 *мм*, из которой выделяют анилиновые соли: IV, выход 25%, т. пл. 223—224° (разл.), III, выход 29%, т. пл. 162° и II, выход 11%, т. пл. 197—199°. При этерификации солей спиртом с последующим аммонолизом получают диамиды: IV, т. пл. 258—260°, III, т. пл. 206,5—207,5°, и II, т. пл. 204—205°. Из 49,9 *г* II, 100 *г* $KMnO_4$ и 500 *мл* 1,5 н. р-ра NaOH при кипячении 24 часа выделяют анилиновые соли IV — 5,63 *г*, III — 1,2 *г* и II — 0,7 *г*. Из 350 *г* смеси I, 970 *г* $KMnO_4$ и 3 *л* 4 н. р-ра NaOH после кипячения 68 час. получают 237 *г* твердой смеси к-т; 200 *г* этой смеси кипятят с 12 *мл* FSO_2OH в 640 *мл* CH_3OH. После фракционной перегонки получают 49,2 *г* диметилового эфира III, т. кип. 170—171°, $n^{20}D$ 1,371 и 20,1 *г* IV, т. кип. 177—178°, $n^{25}D$ 1,3635. 210 *г* V добавляют к 220 *г* полученной выше смеси III и IV и кипятят 5 час. при 105—110°. Выделяют 36,8 *г* неочищ. VI, с т. кип. 48—48,5° и 74,1 *г* фракции с т. кип. 60—65°, из которой получают VII, выход 68%, т. кип. 67,8°, $n^{20}D$ 1,3748, и VI, выход 11%, т. кип. 54,5—55°, $n^{20}D$ 1,3338. Из 30 *г* Ag-соли II и 29,6 *г* Br_2 после кипячения 5 час. получают 1,4-дибромгептафторбутан, выход 68%, т. кип. 106—107°/753 *мм*. Из 6,3 *г* VI, 20 *мл* C_6H_6 и 14,7 *г* $AlCl_3$ в 250 *мл* C_6H_6 получают 4,3 *г* VIII; 2,4-динитрофенилгидразон этилового эфира VIII, т. пл. 83—85,5°. При восстановлении VIII с помощью амальгамированного Zn и HCl в среде толуола получают IX; анилид IX, т. пл. 95—96°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 29083. С. И.

54517. Реакция этилперфторбутирата с натрием. Улучшенный синтез перфторгептанона-4. Хаунтшейн, Браун (The reaction of ethyl perfluorobutyrate with sodium. An improved synthesis of perfluoroheptan-4-one. Hauptschein Murray, Braun Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4930—4931 (англ.)

При взаимодействии C_3F_7COOR (I) (R = CH_3 и C_2H_5) с Na получили $(C_3F_7)_2CO$ (II) с выходом до 60%. Наилучшие выходы получаются при проведении р-ции при 20°. Были сделаны две неудачные попытки синтеза II другими методами: 1) при обработке эфир. р-ра ацилхлорида Na выделили эфират, $2C_3F_7COOH \cdot (C_2H_5)_2O$, 2) при р-ции I (R = C_2H_5) с Na в жидком NH_3 при —50° получили $C_3F_7CONH_2$. При обработке водой II дает гидрат $C_3F_7C(OH)_2C_3F_7$ (III). Получены аддукты (1 : 1) III с $(C_2H_5)_3N$ (IV) и 2-этилгексилдиметиламином (аддукт, т. пл. 57—57,5°). III энергично реагирует с пиридином, $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ и $C_6H_5N \cdot (CH_3)_2$. Найдено, что при взаимодействии гидрата гексахлорацетона с IV при т-ре смеси твердого CO_2 с ацетоном получается аддукт (т. пл. 48—49°), который устойчив при 0°, но при 20° разлагается. С этанол-, диизобутил- и дициклогексиламинами II и III реагируют с образованием амидов и C_3F_7H. С анилином и *п*-хлоранилином р-ция не идет. С безводн. NH_3 образуется кристаллич. аддукт, который при 20° разлагается на амид и C_3F_7H. При конденсации I (R=C_2H_5) с этилацетатом в присутствии C_2H_5ONa получен $C_3H_7COCH_2COOC_2H_5$ (V). К 0,45 *г-атома* Na в 150 *мл* безводн. эфира в атмосфере сухого N_2 вводили (2 часа) 0,45 моля I (R = C_2H_5). Через 12 час. реакционную смесь подкисляли 3 н. H_2SO_4; выход II 60%, т. кип. 73—76°. При проведении р-ции при 60° выход II низкий и в значительных кол-вах образуются два других продукта. При применении дисперсии Na в толуоле получили азеотроп, т. кип. 80°, $n^{23}D$ 1,3540, содержащий 20 вес. % толуола. При р-ции I (R = CH_3) с Na выход II ~ 50%. К 1 *г* чистого II (т. кип. 75°) добавили немного воды и выдержали в вакууме при 0,1 *мм*, получили III, т. пл. 35—35,5°, $n^{20}D$ 1,293 (в переохлажденном образце). При р-ции II или I (R = C_2H_5) с избытком $HOCH_2CH_2NH_2$, (*изо*-$C_4H_9)_2NH$ и (цикло-$C_6H_{11})_2NH$ при 20° получили с почти колич. выходом соответственно $C_3F_7CONHCH_2CH_2OH$, т. пл. 56,5—57,5° (из бзл.), $C_3F_7CON(C_4H_9$-*изо*$)_2$, т. пл. 155° (из бзл.), и $C_3F_7CON(C_6H_{11}$-цикло$)_2$, т. пл. 179,5—180° (из бзл.). 0,006 моля III при ~20° обработали 0,01 моля безводн. IV получили $C_3F_7C(OH)_2C_3F_7 \cdot N(C_2H_5)_3$ (VI), выход 95%, т. пл. 87,5—88,5° (из бзл. или сублимация при 100°). II при 20° с сухим IV не реагирует, но при добавлении капли воды проходит бурная р-ция и образуется VI. При обработке VI H_2SO_4 выделяется III. Водн. р-р $(CH_3COO)_2Cu$ встряхивали при 20° с V (т. кип. 150°, $n^{20}D$ 1,355); получили соль, $C_{16}H_{12}F_{14}O_6Cu$, выход почти колич., т. пл. 105—105,5° (из сп.). М. Э.

54518. Органические соединения металлов и металлоидов, содержащие фтор. Часть VI. Трифторметильные производные мышьяка. Эмелеус, Хасельдине, Валашевский (Organometallic and organometalloidal fluorine compounds. Part VI.

Trifluoromethyl arsenicals. Emeléus H. J., Haszeldine R. N., Walaschewski E. G. J. Chem. Soc., 1953, May, 1552—1564 (англ.)

Из $(CF_3)_3As$, $(CF_2)_2AsJ$ и CF_3AsJ_2 получены $(CF_3)_2AsX$, CF_3AsX_2, $(CF_3)_3AsX_2$, где X = Br, Cl, F, CN, SCN. Получены также $[(CF_3)_2As]_2O$, $(CF_3)_2AsH$ и CF_3AsH_2. Приведены способы получения, физ. и хим. свойства полученных соединений, ИК- и УФ-спектры поглощения. Изучен гидролиз указанных соединений. В водн. р-рах щелочей они быстро образуют фтороформ. При замене группы CF_3 на CH_3 скорость гидролиза резко понижается. Это объясняется тем, что электроотрицательная группа CF_3 делает As более активным по отношению к нуклеофильным р-циям. Под воздействием УФ-излучения на смесь $(CF_3)_3As$ и CH_3J протекает обменная р-ция с образованием продуктов типа $(CF_3)_n(CH_3)_{3-n}As$. Предложен радикальный механизм этой р-ции. Часть V см. Brandt и др., J. Chem. Soc., 1952, 2582. Л. Б.

54519. **Органические соединения металлов и металлоидов, содержащие фтор. Часть VII. Трифторметильные соединения фосфора. Беннетт, Эмелеус, Хасельдине** (Organometallic and organometalloidal fluorine compounds. Part VII. Trifluoromethyl compounds of phosphorus. Bennett F. W., Emeléus H. J., Haszeldine R. N.), Chem. Soc., 1953, May, 1565—1571 (англ.)

При нагревании белого фосфора с трифториодметаном (I) (48 час., 220°) получены: три-трифторметилфосфин $(CF_3)_3P$ (II), выход 84%; иодистый *бис*-трифторметилфосфин $(CF_3)_2PJ$ (III), выход 15%, т. кип. 72—73°, n_D^{15} 1,403; двуиодистый трифторметилфосфин $(CF_3)PJ_2$ (IV), выход 1%, т. кип. 69°/12 *мм*, n_D^{20} 1,630 и непрореагировавший I 30%. При 195, 210 и 230° получены следующие выходы (в %): II — 25, 47, 70; III — 32, 21, 20; IV —42, 28, 6 и непрореагировавший I — 85, 85, 50. При нагревании I с красным фосфором (48 час., 260°) получены: II (54%), III (24%), IV (1%) и I (6%). Оптимальные выходы III и IV получены в следующих условиях: из продукта р-ции I с фосфором (48 час., 195—200°) вакуумразгонкой отделены III и IV, а выделенный II вновь нагревался с непрореагировавшим I (3 раза); выходы (в %): II —12, III — 23, IV — 37, I — 21. При нагревании фосфора, иода и I (48 час., 200°) в тех же условиях получены: II (13%), III (19%), IV (18%) и I (49%). При т-ре 250° главными продуктами были PJ_3, PJ_5 и гексафторэтан (V). II, т. кип. 17,3 ± 0,1°, теплота испарения 5890 *кал/моль*, константа Трутона 20,3; II воспламеняется на воздухе, нерастворим в воде, устойчив по отношению к воде, не содержащей воздуха. Сравниваются физ. и хим. свойства II и $(CH_3)_3P$. II не реагирует с серой (3 дня, 180°), с сероуглеродом (8 час., 120°), с AgJ, HgJ_2, с водой (16 час., 100°), с *н*-HCl (24 часа, 180°). II с водой (12 час., 200°) образует фтороформ (VI) (46%). При гидролизе II р-ром NaOH (48 час., 20°) образуется VI (98%). II при 100° (12 час.) не реагирует с иодом, при 180° образует I (34%), III (16%), IV (4%) и II (43%). II с хлором (—45°) дает дихлортри-трифторметилфосфор $(CF_3)_3PCl_2$ (56%), т. кип. 71°/368 *мм*, т. пл. 20,5°, при ~94° взрывается. III дымит и воспламеняется на воздухе и выделяет иод при освещении. При нагревании в запаянной трубке (48 час., 205°) диспропорционируется с образованием: II (45%), III (47%), IV, V, I и PJ_3. III с 10%-ной NaOH (24 час., 20°) дает VI (99%). III с водой в трубке (5 дней, 20°) образует VI (50%), по удалении VI и дальнейшем нагревании (12 час., 100°) образуется еще VI (32%). III с *н*-HCl (4 дня) дает VI (47%). По удалении VI и дальнейшем нагревании (16 час., 100°) образуется еще VI (49%). III с AgCN (24 часа, 20°) дает цианистый *бис*-трифторметилфосфин (VII) (95%), т. кип. 48°, n_D^{20} 1,3248, воспламеняется на воздухе. III с AgCl дает хлористый *бис*-трифторметилфосфин (VIII) (97%), т. кип. 21°, воспламеняется на воздухе. VIII не реагирует с ртутью, с 10%-ным р-ром NaOH дает VI (100%). III с ртутью (встряхивание 2 дня) образует тетратрифторметилдифосфин $(F_3C)_2P — P(CF_3)_2$ (IX) (82%), т. кип. 83—84°, воспламеняется на воздухе. IX не реагирует с водой при комнатной т-ре, с избытком иода (48 час., 280°) дает I (95%), с бромом дает трифторбромметан (94%). IV, т. кип. 133°/413 *мм*, 103°/132 *мм*, 73°/37 *мм*, при 760 *мм* разлагается, дымит на воздухе, легко реагирует со ртутью. IV с 10%-ным р-ром NaOH (48 час., 20°) дает VI (99,5%), фосфит натрия, NaJ (100%), при р-ции с водой дает $CF_3P(OH)_2H_2O$. IV при нагревании (48 час., 240°) дает I (13%), II (23%), III (41%), IV (13%), PJ_3. IV с AgCl (24 часа, 20° и 30 мин. 100°) дает двухлористый трифторметилфосфин (X) (82%), т. кип. 37°, X с 5%-ным р-ром (24 часа, 20°) дает VI (99,5%). Исследование УФ-спектров показало последовательное смещение максимума поглощения в сторону длинных волн по мере замены группы CF_3 на J_2. Спектры аналогичны спектрам соответствующих производных As с небольшим батохромным сдвигом при переходе от P к As. Получены также ИК-спектры II, III, IV, VII, VIII, IX, X в области 4—15 μ. Указано, что частоты характеризующие связь C-F расположены в области 8—9 μ, причем для соединений типа IV наблюдаются две полосы, типа III-три и типа II-четыре (8,13; 8,45; 8,67; 8,87 μ). Полоса в области ~13,3 μ, наблюдаемая в фосфорных производных, относится к деформационному колебанию группы CF_3 у атома P, а у ~4,56 μ — к валентному колебанию C≡N. Отмечается наличие интенсивных полос в области 4,4 μ, вероятно относящихся к обертонам частот C—F. Полоса 4,56 μ у VII отнесена к валентному колебанию C≡N. В. Г.

54520. **Органические соединения металлов и металлоидов, содержащие фтор. Часть VIII. Электрохимическое фторирование диметилсульфида и сероуглерода. Клиффорд, Эль-Шами, Эмелеус, Хасельдине** (Organometallic and organometalloidal fluorine compounds. Part VIII. The electrochemical fluorination of dimethyl sulphide and carbon disulphide. Clifford A. F., El-Shamy H. K., Emeleus H. J., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1953, Aug., 2372—2375 (англ.)

При электрохимич. фторировании (при 0°) $(CH_3)_2S$ (I) и CS_2, безводн. жидком HF получены из I — CF_3SF_5 и $(CF_3)_2SF_4$; из CS_2—CF_3SF_5, $CF_2(SF_5)_2$ и $CF_2(SF_3)_2$. Процесс, повидимому, проходит через промежуточное образование растворимых в HF соединений $(CH_3)_2SF_4$, $(CHF_2)_2SF_4$ и т. д. Попытки фторировать $(CH_3)_2Se$ и CSe_2 оказались безуспешными. Через р-р 16,9 *г* I в 500 *мл* HF пропускали ток 3,5—6,5 *а* (5 *в*, ~0,0025 *а/см²*) 15 час. (приводится описание установки), поддерживая уровень электролита добавлением HF; продукты р-ции промывали 10%-ным р-ром NaOH, разгонкой выделены CF_4, SF_6 (58 и 17% от всей газовой части), CF_3SF_5, выход 20%, т. кип.—20°, $\lambda_{макс}$ 228 *мμ* (ε 5,6), $(CF_3)_2SF_4$, выход ~2%, т. кип. 20,5°, $\lambda_{макс}$ 240, 230, 220, 210 *мμ* (ε 2, 2,5, 2,9, 8,5). CF_3SF_5 не изменяется при нагревании (100°, 60 час.) с 20%-ным водн. или спирт. р-ром KOH. При электролизе (45 час.) 55*г* CS_2, вводимых порциями по 5 *мл* 35 час., получены CF_3SF_5, выход >90%, небольшое кол-во SF_6, $CF_2(SF_5)_2$, выход 0,5%, т. кип. 60,5°, и $CF_2(F_3)_2$, выход 0,5%, т. кип. 35°. Скрытые теплоты испарения (в *ккал/моль*), константы Трутона и выражения для давления паров(lg P*мм*) $(CF_3)_2SF_4$ и $CF_2(SF_5)_2$ соответственно равны 5,57, 19, 7,027—1217,6/*T* (в интервале т-р —40 —+20°) и 6,93, 20,8,

7,423—1516,1/T (в интервале 23—36°). Получены ИК-спектры CF_3SF_5, $(CF_3)_2SF_4$, $CF_2(SF_5)_2$. Ю. С.

54521. Органические соединения металлов и металлоидов. Часть IX. (В оригинале ошибочно часть VIII) Свойства трифторметиларсиновой кислоты и других кислот, содержащих фтор. Эмелеус, Хасельдине, Пол (Organometallic and organometalloidal compounds. Part IX. Properties of trifluoromethyl-arsenic acids and of other fluorine-containing acids. Emeléus H. J., Haszeldine R. N., Paul Ram Chand), J. Chem. Soc., 1954, March, 881—886 (англ.)

Трифторметиларсиновую к-ту $CF_3AsO(OH)_2$ (**I**) получают окислительным гидролизом CF_3AsJ_2 (**II**). **I** оказалась по кондуктометрическим измерениям сильной к-той. Ряд уменьшающейся силы к-т в лед. CH_3COOH: $H_2SO_4 > HCl > (CF_3)_2AsOOH$ (**III**) $>$ **I** $\gg CF_3COOH$, HNO_3, C_3F_7COOH. Степень диссоциации (α) в воде при конц-ии (c) 0,05 и 0,001 *моль/л* составляет соответственно для **I** 0,897 и 0,987, для **III** 0,796 и 0,975. 4,0 *г* **II** конденсируют в эвакуированную трубку, содержащую 3 *мл* H_2O_2 и 5 *мл* воды при 0°, через 20 мин. J_2 отделяют и р-р выпаривают в вакууме над P_2O_5, выход **I** с примесью $[(CF_3As(O)(OH)^-]_2O$ (**IV**) 96%, белый порошок. **I** в водн. р-ре с Ag_2O при 60° дает моно- и ди-Ag-соли **I**. По данным ИК-спектров первая содержит AsOH-группу (4,3 *мμ*), а вторая не содержит. **I** в вакууме ($p = 10^{-1}$ *мм*, 12 час., 35°) дает смесь 23% **I** и 77% **IV**. **IV** в воде полностью превращается в **I**, с Ag_2O дает моно-Ag-соль **I**. При нагревании **IV** ($p = 10^{-2}$ *мм*, 56° 12 час. и 73° 48 час.) получают трифторметиларсиновый ангидрид. Попытки получить окись тритрифторметилмышьяка $(CF_3)_3AsO$ из $(CF_3)_3AsCl_2$ (**V**) оказались неудачными. 1,75 *г* **V** с 5 *мл* воды (~20°, ~12 час.) дают $(CF_3)_3As$ (**VI**), выход 85%, и 0,15 *г* **III**. **V** со спиртом (~20°, 48 час.) образует **VI**, выход 98%. **V** с лед. CH_3COOH (20°, 72 часа) дает $(CF_3)_2AsCl$ (**VII**), выход 98%, и CF_3Cl, выход 80%. **V** с Ag_2O и водой (20°, 24 часа) образуют CO_2, **VII**, выход 31%, **III**, выход 78%. Осуществить синтез $CF_3(CH_3)AsOOH$ (**VIII**) для сравнения с **III** не удалось. При действии на 5,3 *г* **II** в 10 *мл* эфира р-ра CH_3MgJ (из 2,0 *г* CH_3J), добавлении 20 *мл* C_6H_6 и обработке H_2O_2 и водой получают $(CH_3)_2$-CF_3As, выход 0,0623 *г*, т. кип. 58°. При действии J_2 на $(CH_3(CF_3)_2As$ **VIII** получить не удалось. В. Г.

54522. Органические соединения металлов и металлоидов, содержащие фтор. Часть X. Трифторметилфосфинистая и -фосфиновая кислоты. Беннетт, Эмелеус, Хассельдине (Organometallic and organometalloidal fluorine compounds. Part X. Trifluoromethyl-phosphonous and -phosphonic acids. Bennett F. W., Emeléus H. J., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3598—3603 (англ.)

При окислительном гидролизе CF_3PJ_2 (**I**) CF_3PCl_2 (**II**), $(CF_3)_2PJ$ (**III**), $(CF_3)_2PCl$ (**IV**) и $(CF_3)_3P$ (**V**) получают $CF_3PO(OH)_2$ (**VI**), сильную к-ту ($K_1 = 6,8 + 1,2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$). Получены аммониевые-, Ba-, моно- и ди-Na-соли **VI**. ИК-спектр моно-Na-соли **VI** обнаруживает водородную связь P—OH-групп (4,25 μ), P==O=группу (7,99 μ) и P—OH-группу (10,64 μ). Ди-Na-соль **VI** не поглощает при 3,5—5 μ, поглощает при 8,05 μ и при 10,22 μ (вероятно, группа $CF_3P^+(O^-)_3$. При гидролизе **I—V** получена $CF_3P(OH)_2$ (**VII**) (в виде водн. р-ра). Na-соль **VII** по данным ИК-спектров имеет строение $CF_3PH(O)(ONa)$ (поглощает при 4,2 μ (P—H-группа) и при 8,05 μ, P=O-группа), 8,80, 9,00, 9,25 μ (C—F-группа), 13,6 μ (CF_3-группа). Окисление **VII** приводит к **VI**. $(CF_3)_2POH$ оказалась неустойчивой в водн. р-ре и дает **VII** и CHF_3 (**VIII**). **III—V** получены по описанному методу (РЖХим, 1956, 54519). 2,61 *г* **I** выдерживают в вакууме с 5 *мл* воды (20°, 2 часа), добавляют 10 *мл* воды и далее по каплям 5 *мл* H_2O_2. Осадок J_2 промывают 2 *мл* воды и р-р испаряют при низкой т-ре в вакууме (6 дней). Остаток сублимируют при 85°/10^{-3}*мм*, выход **VI** 83%, т. пл. 81—82° (белые гигроскопичные кристаллы). **I** с окислителем без р-рителя реагирует со взрывом. 0,736 *г* **III** с 2 *мл* воды (20°, 30 мин.) дают **VIII**, выход 49%, и после действия 2 *мл* H_2O_2 **VI**, выход 88%. Аналогично **VI** получены из **II** и **IV** с выходами 82 и 60%. Моно- и ди-Na-соли **VI** получают из **VI** и одного и двух *экв* р-ра NaOH с выходами 94 и 98% (испарение при вымораживании в вакууме); выход $CF_3P(O)(ONH_4)_2$ 94%, т. пл. 212—216° (разл.). 0,655 *г* **V** и 24,0 *мл* 0,1146 н. NaOH взбалтывают в запаянной трубке 2 дня и выделяют неизмененный **V** (8%) и **VIII** (выход 66%). Р-ритель удаляют испарением при вымораживании в вакууме. На остаток (0,187 *г*) действуют 3 *мл* 3 н. H_2SO_4 и испаряют при замораж. воду, содержащую **VII**. Р-р **VII** с NaOH разлагается до **VIII** (выход 81%) и фосфита натрия. Na-соль **VII** получают из водн. р-ра **VII** и эквивалентного кол-ва р-ра NaOH. Р-р Na-соли **VII** при pH 11,5 разлагается и выделяет **VIII**. При окислении Na-соли **VII** конц. HNO_3 (8 час.) получают моно-Na-соль **VI** (выход 99%). 0,233 *г* **II** обрабатывают 1 *мл* воды (20°), воду удаляют испарением при вымораживании и действуют NaOH; выход **VIII** 90%. Из 0,484 *г* **III** и 2 *мл* воды получают **VIII** (выход 48%) и гомогенный р-р, содержащий **VII**, который разлагается при 100° 16 час., давая колич. **VIII**. В. Г.

54523. Органические соединения металлов и металлоидов, содержащие фтор. Часть XI. Гидролиз трифторметильных соединений фосфора. Беннетт, Эмелеус, Хасельдине (Organometallic and organometalloidal fluorine compounds. Part XI. The hydrolysis of trifluoromethylphosphorus compounds. Bennett F. W., Emeléus H. J., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3896—3904 (англ.)

Трифторметильные соединения фосфора по отношению к гидролизу водой или в щел. среде разделяются на три группы: а) в-ва, дающие при гидролизе CHF_3 (**I**): $(CF_3)_3P$ (**II**), $(CF_3)_2PX$ (**III**) (X = J, CN, Cl), CF_3PX_2 (**IV**) (X = J, Cl) и $CF_3P(OH)_2$ (**V**); б) в-ва, дающие при гидролизе фториды (F′— ион) и **I**: $(CF_3)_2P—P(CF_3)_2$ (**VI**), **IV** (X = J); в) в-ва, устойчивые к гидролизу: $CF_3P(O)(OH)_2$ (**VII**). Гидролиз **II** протекает с образованием **I** и $(CF_3)_2POH$, которая с водой образует гидрат $[(CF_3)_2PH(OH)(O^-)H^+]$, дающий **I** и **V**. Описан синтез $(CF_3)_2PH$ (**VIII**) и CF_3PH_2 (**IX**). В ИК-спектрах **VIII** и **IX** обнаружены частоты P—C связи (для **VIII** 13,27, 13,55, 13,43 и для **IX** 13,34, 13,47, 13,65 μ. **VIII** и **IX** самопроизвольно воспламеняются. **VIII** получают при восстановлении **III** (X = J) с H_2(P = 600 *мм*) над скелетным Ni (110°, 16 час.), выход 65%, т. кип. 1°. При р-ции **III** (X = J) с $LiAlH_4$ (**X**) в $(н\text{-}C_4H_9)_2O$ (**XI**) (70°, 6 час.) **VIII** получен не был. Следы **VIII** были получены при фотомеханич. восстановлении **III** (X = J) с H_2(P = =47 *см*, 3 месяца). **VIII** получают также из **VI** и H_2 (P = 650 *мм*, 65—75°, 10 час.), выход 28%. **VIII** из **VI** с Zn и HCl (к-той) получить не удалось. **VIII** устойчив к нагреванию (3 дня, 210—215°), с J_2 (280°, 2 дня) дает **I** (51%) и CF_3J (49,5%). **VIII** не реагирует с CH_3J, CS_2, AgJ. **IX** получают при добавлении по каплям 2,02 *г* **IV** (X = J) в 15 *мл* **XI** к 0,19 *г* **X** в 10 *мл* **XI** (70°, 6 час.); выход **IX** 6%, т. кип. —25,5°. При замене **XI** на эфир без нагревания выход **IX** 8%. При р-ции **IV** (X = J) с H_2 и скелетным Ni (65°, 30 мин.) **IX** получен не был. При окислении **IX** с конц. HNO_3 (24 часа) получают **VII**, выход 82%. **II** с избытком р-ра NaOH (~20°, 48 час.) дает **I** (98%). **II** с эквимолекулярным кол-вом р-ра NaOH дает **I** (33%) и $(CF_3)_2PONa$. Далее через 2 дня получают еще **I** (33%) и Na-соль **V**. Эквимо-

лекулярные кол-ва **II** и р-ра NaOH (20°, 84 часа) дают **I** (68%) и Na-соль **V**. **III** (X = J) с водой (20°,7 час.), 1 н. HCl (20°, 5 дней), с избытком р-ра NaOH (24 часа) дает **I** (48, 47, 99%). **IX** (X = J) с избытком р-ра NaOH дает **I** (100%). **IX** (X = J) при гидролизе водой дает HJ и **V**, который с избытком р-ра NaOH дает **I**. При гидролизе **IV** (X = J) (0,0151 моля) ограниченным кол-вом воды (1—2 *мл* 20°, 3 часа) получают **IX** (24%). **III** (X = Cl) с водой (3 часа) и с избытком р-ра NaOH дает **I** (49, 67%). **IV** (X = Cl) с водой и далее с избытком р-ра NaOH дает **I** (96%). **III** (X = CN) с избытком р-ра NaOH (20°, 4 дня) дает **I** (99%). **VIII** не реагирует с водой при т-ре ~20°, а при 110—120°, 50 час. дает CO_2, **VIII** (26%), **IX** (39%) и фторид (36%). **VIII** с р-ром NaOH дает **I** (51%) и фторид (17,8%). **IX** с р-ром NaOH (7 дней) дает фторид (72%). **VII** устойчива к конц. H_2SO_4 (140°) и к 10%-ному р-ру NaOH при (100°); при 150° с 10%-ным р-ром NaOH реагирует очень медленно (при 10 час. не получено **I**, выход фторида 12,5%). **V** с избытком HCl (к-ты) (100°, 16 час.), с избытком р-ра NaOH и с 2 *экв* р-ра NaOH — (84 часа) дает **I** (49, 100, 91%). **IV** не реагирует с водой (36 час., 20°) и с 1,25 н. HCl (20°). При р-ции с водой (100°, 24 часа) выделяют **I** (51%), **VIII** (32%), при р-ции с 1,25 н. HCl (36 час., 100°) — **I** (48%), **VIII** (41%). **VI** с 10%-ным р-ром NaOH при бурной р-ции (и далее 10 дней) дает **I** (75%) и фторид (9%). В. Г.

54524. Органические соединения металлов и металлоидов, содержащие фтор. Часть XII. Бистрифторметилфосфиновая кислота и родственные кислоты фосфора. Эмелеус, Хасельдине, Пол (Organometallic and organometalloidal fluorine compounds. Part XII. Bistrifluoromethylphosphinic acid and related phosphorus oxyacids. Emeleus H. J., Haszeldine R. N., Paul Ram Chand), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 563—574 (англ.)

Бистрифторметилфосфиновую к-ту $(CF_3)_2POOH$ (**I**) получают гидролизом $(CF_3)_3PCl_2$ (**II**) или $(CF_3)_2PCl_3$ (**III**). Методом кондуктометрии (МК) в водн. р-ре измерены и вычислены для $CF_3PO(OH)_2$ (**IV**) $K_1 = 6{,}8 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$; для **I** $K > 10^{-1}$; для $CF_3P(OH)_2$ (**V**) $K = 9{,}8 \cdot 10^{-2}$. МК в р-ре CH_3COOH найдено, что **I** является очень сильной к-той. Если силу к-т HNO_3, CF_3COOH и C_3F_7COOH принять за 1, то сила других к-т по данным МК в CH_3COOH выразится так: $HClO_4$ 360, **I** 250, HBr 180, H_2SO_4 32, **IV** и HCl 9, $(CF_3)_2AsO$-OH3,5, $CF_3AsO(OH)_2$ 2,5. Приведены поглощения в ИК-спектрах для P = O-связи и других связей для **IV**, его моно- и ди-K-солей, моно- и дианилиновых солей, **I** и его Ag- и анилиновой солей. **V** диспропорционируется в конц. водн. р-ре, давая CF_3PH_2 (**VI**) и **IV**. 0,065 моля $(CF_3)_2PCl$ и 0,056 моля Cl_2 нагревают медленно от —80° до ~20°. Через 48 час. выделяют **III**, выход 75%, т. кип. 82°/355 *мм*, бесцветная жидкость, дымит на воздухе. Из 0,2607 *г* **III** и 15%-ного р-ра NaOH (48 час.) получают 0,066 *г* CHF_3 (**VII**). 1,61 *г* **III** гидролизуют 5 *мл* воды (12 час.) и отгоняют продукт. К конденсату добавляют 5 *г* Ag_2O. Через 12 час. выделяют Ag-соль **I**, выход 95%. Кристаллизуют из CCl_4-эфира. Из Ag-соли **I** и конц. H_2SO_4 получают **I**, выход 95%, т. кип. 137—138°/238 *мм*, 182°/760 *мм*, дымит на воздухе. **I** теряет одну CF_3-группу с 15%-ным р-ром NaOH. Получена $C_6H_5NH_2$-соль **I** из **I** и $C_6H_5NH_2$ в водн. р-ре. Из 1,235 *г* **II** и 3 *мл* воды (48 час.) получают **VII** (33%) и при действии Ag_2O получают Ag-соль **I** (95%). **II** с 10%-ным р-ром NaOH дает **VII** (67%) и Na-соль **IV**. Из 4,105 *г* **IV** (очищалась сублимацией в вакууме и сушилась над P_2O_5 6 час.) и 5%-ного р-ра K_2CO_3 (3,78 *г* K_2CO_3) получают ди-K-соль **IV** (97%), выделяют вымораживанием р-ра в вакууме. Из 1,067 *г* **IV** и 0,4917 *г* K_2CO_3 в воде получают моно-K-соль **IV** (95%). Получены моно- и ди-анилиновые соли **IV** (кристаллизуют из сп.), разлагаются при нагревании. **IV** получают действием воды на продукт р-ции CF_3J с P (размешивание 2 часа). При охлаждении добавляют по каплям H_2O_2 и выделяют вымораживанием **IV** в вакууме. K-соль **V** получают из 0,019 моля $(CF_3)_3P$ (**VIII**) и 100 *мл* 0,147 н. KOH (24 часа) и выделяют вымораживанием в вакууме, выход 98%. Для получения больших кол-в **V** 0,025 моля **VIII** и 24,9 *мл* 1,011 н. KOH встряхивают 48 час., **VII** отгоняют, выход 67%, добавляют 1 *мл* H_2SO_4 и **V** выделяют вымораживанием в вакууме. **V** устойчива к действию иода в щел. среде (18 час.), к действию $HgCl_2$ в кислой среде (~20°), к сульфату церия (**IX**) (5 мин., 20°). **V** окисляется $HgCl_2$ в кислой среде (60°, 4 часа) на 93%, KJO_3 на 97%, **IX** (50°, 5 мин.) на 89% (~20°, 12 час. и 50°, 5 мин.) на 92%, $KMnO_4$ в кислой среде (60°) на 99%. Попытка получить безводн. **V** (нагревание при 60° с конц. H_2SO_4) дала **IV** и SO_2. При нагревании K-соли **V**, H_3PO_4 и P_2O_5 получают **VI**. При нагревании р-ра **V** (100°, 24 часа) имеет место гидролиз с образованием **VII** (97%) и H_3PO_3 (98%). CF_3PJ_2 (**X**) с водой (140°, 24 часа) дают **VII** (98%) и H_3PO_3 (99%). При р-ции 0,071 моля **X** с 0,54 моля воды (12 час.) образующаяся **V** диспропорционируется, давая **IV** (выход 45%, выделяют вымораживанием в вакууме 14 дней) и **VI**, выход 42%. В. Г.

54525. Октан-1,1,1,8,8,8-d_6. Стрейтуисер (Octane-1,1,1,8,8,8-d_6. Streitwieser Andrew), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 195—196 (англ.)

Синтезирован 1,1,1,8,8,8-гексадейтерооктан (**I**). 10,1 *г* диметилового эфира субериновой к-ты восстановлено действием 2 *г* $LiAlD_4$; выход 1,1,8,8-тетрадейтерооктандиола-1,8 (**II**) 79%. Действием 27,7 *г* *n*-толуолсульфохлорида на 9,7 *г* **II** в 100 *мл* пиридина получен ди-*n*-толуолсульфонат **II** (**III**), выход 84%, т. пл. 68,0—70,0°. Восстановлением 20,7 *г* **III** действием 1 *г* $LiAlD_4$ получен 1,1 *г* **I**, т. кип. 121°, $n^{25}D$ 1,3945, d_4^{24} 0,7354; по данным масс-спектрометрич. анализа продукт содержит 90,9% **I**, 7,7% пентадейтерооктана, 0,6% тетрадейтерооктана и 0,47% гептадейтерооктана. Р. К.

54526. Синтез фосфата пропандиола-2-C^{14} из амида пировиноградной-2-C^{14} кислоты и очистка меченой пировиноградной кислоты. Грот, Ле-Пейдж. (The synthesis of propanediol phosphate-2-C^{14} from pyruvamide-2-C^{14} and the purification of labeled pyruvic acid. Groth D. P., LePage G. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1681—1682 (англ.)

22 *мг* $CH_3C^{14}OCONH_2$ (**I**) восстанавливают с помощью $LiAlH_4$, кипятят 4—5 час. с 0,6—0,7 *мл* $POCl_3$ и 10 *мл* безводн. $CHCl_3$, оставляют на 12 час., кипятят 2 часа с 15 *мл* воды, нейтрализуют 10 *M* р-ром KOH, перемешивают 5 мин. при 100° с 12—14 *мл* 1 *M* р-ра ацетата Ba, отделяют осадок, р-р и промывные воды хроматографируют на дауэкс-50, выход фосфата пропандиола-2-C^{14} (**II**) 65—70%. Для получения совершенно чистого препарата **II** хроматографируют на бумаге, выход 25—39%. Очистку $CH_3C^{14}OCOOH$, полученной гидролизом **I** с помощью 1 н. HCl (1 час при 100°), осуществляют хроматографированием на «дауэкс-1-Cl» с последующим вымыванием HCl. Л. Х.

54527. Синтез 3-(*n*-хлорфенил)-1,1-диметилмочевины, меченной C^{14}. Серл, Кьюпери (Synthesis of carbon-14-labelled-3 (*p*-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea. Searle N. E., Cupery H. E.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 10, 1622—1627 (англ.)

Для изучения гербицидного действия 3-(*n*-хлорфенил)-1,1-диметилмочевины (**I**) синтезированы **I**, меченная C^{14} в положении 1 ароматич. кольца (**Ia**) и **I**, меченная C^{14} в метильной группе (**Iб**). Синтез **Ia** осуществлен ис-

ходя из анилина-1-C^{14} (II), ацетильное производное которого (III) при хлорировании N-хлорсукцинимидом и последующем гидролизе дает *n*-хлоранилин-1-C^{14} (IV). Р-ция IV с $COCl_2$ приводит к *n*-хлорфенил-1-C^{14}-изоцианату, образующему Iа при нагревании с $(CH_3)_2NH$. Iб получают взаимодействием $(C^{14}H_3)_2NH$ (V) с *n*-хлорфенилизоцианатом (VI). 1,36 *г* II (активность (*a*) 0,39 *мкюри / ммоль*) 3 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 16 *мл* CCl_4 кипятят 25 мин., добавляют еще 3 *г* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 20 мин., добавляют CH_3OH, отгоняют CH_3COOCH_3 и воду (азеотроп с CCl_4). К остатку добавляют 1,55 *мг* N-хлорсукцинимида и 7 *мл* CH_3COOH, нагревают до начала р-ции, выдерживают 45 мин. при 82°, отгоняют р-ритель и извлекают гексаном 2′-хлорацетанилид-1′-C^{14} (выход 20%). К остатку добавляют р-р 2,5 *г* NaOH в 4 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH и несколько капель 5%-ного р-ра $NaHSO_3$, кипятят 1,5 часа, оставляют еще на 1,5 часа, добавляют воду и отгоняют CH_3OH, из остатка извлекают IV экстракцией CH_2Cl_2. Р-р IV в диоксане насыщают HCl; отфильтровывают хлоргидрат IV и пропускают через него $COCl_2$ (75°, 20 мин.) и затем при 10° безводн. $(CH_3)_2NH$. Р-р нагревают до 55°, концентрируют в вакууме, остаток обрабатывают *н*-гексаном и отфильтровывают Iа, выход 56%, т. пл. 170,2—171,3°, а 38 *мкюри / ммоль*. Из маточного р-ра выделяют неочищ. 3-(2-хлорфенил)-1.1-диметилмочевину, выход 12%. К смеси 814 *мг* *м*-метил-*n*-толуолсульфамида, 176 *мг* NaOH, 5,2 *мл* воды и 4 *мл* CH_3OH добавляют в атмосфере N_2 при 25° 543 *г* $C^{14}H_3J$ (*a* 1,06 *мкюри / ммоль*), добавляют при 55° 1 *мл* 10%-ного водн. NaOH и отгоняют CH_3OH. При охлаждении остатка выпадает N-тозилметил-C^{14}-метиламин. К последнему добавляют 8 *мл* 48%-ной HBr, кипятят 1,5 часа в атмосфере N_2, добавляют 20 *г* 50%-ного водн. NaOH и кипятят 1 час 45 мин., отгоняя V в *н*-гексан (6 *мл*), охлаждаемый сухим льдом. К р-ру V добавляют р-р 0,82 *г* VI в 9 *мл* *н*-гексана, нагревают до 45°; выход Iб, 36,3%, т. пл. 170—171°. Л Б.

См. также: Раздел *Промышленный органический синтез* **и рефераты:** Общие методы 54298. Соединения алифатич. 53671, 53672, 53674, 53675, 53939, 53942, 53945, 53947, 53951—53954, 54321, 54324, 54582, 55574, 55584, 55592, 55619, 55622, 55910, 55912, 55914, 55960, 56472, 56477, 56478, 56503, 56505, 56511; алициклич. 53606, 53619, 53695, 53696, 53706, 53710, 53712, 53747, 53748, 53983, 53984, 54188, 54301—54303, 54315, 55107, 55108, 56013; ароматич. 53607, 53608, 53614, 53620, 53633—53639, 53666, 53667, 53670, 53675, 53676, 53694, 53695, 53697, 53708, 53717, 53718, 53746, 53749, 53945, 53955, 53556, 54079, 54080, 54197, 54299, 54320, 54322, 54850, 54865, 55108, 55782—55784, 55790, 55791, 55911, 55916, 55957, 55959, 55961, 55962, 55963, 56242; гетероциклич. 53610, 53641, 53677, 53696, 53744, 53919, 53943, 53950, 53959, 54192, 54300, 54304, 54863, 55122, 55917, 55918, 55919, 55921, 55989, 55990; элементорганич. 53637, 53662, 53698—53701, 53711, 53744, 53919, 54188, 54316, 54318, 55598, 55920; с мечеными атомами 53664, 53992, 54311, 54321, 54537, 54600, 54998, 54999

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

54528. **Получение *мезо*-эритрита и лактона D-эритроновой к-ты из окисленного периодатом крахмала.** Джинс, Хадсон (Preparation of *meso*-erythritol and D-erythronic lactone from periodate-oxidized starch. Jeanes Allene, Hudson C. S.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 11, 1565—1568 (англ.)

Мезо-эритрит (I) и лактон D-эритроновой к-ты (II) получены с выходом соответственно 54—59% и 30—36% из гранулированного картофельного крахмала (III), обработанного 6%-ной HCl (24 часа, 20°). III окисляют 0,43 *M* р-ром $NaJO_4$ (20°, 24 часа, 1,2 моля $NaJO_4$ на 1 моль ангидроглюкопиранозы в III). Полученный полиальдегид (IV) отсасывают, суспендируют в воде и восстанавливают со скелетным Ni (5 час., 100°, 176 атмосфер H_2); р-р ([α]^{20}D+5.4°) гидролизуют 1%-ной H_2SO_4 (100°, 5 час.), выделяют I, т. пл. 120° (из абс. сп.). Влажный IV (из 0,05 моля III) растворяют в 400 *мл* воды (100°, 45 мин.), добавляют р-р 124 *г* $Ba(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, в 200 *мл* воды, нейтрализованный CH_3COOH и 10,5 *мл* Br_2 (0°), через 1,5 часа удаляют Br_2 продуванием воздуха, осадок растворяют в 150 *мл* воды, вводят 7,2 *мл* конц. HCl и 2 *мл* Br_2, через 24 часа добавляют 150 *мл* воды и 2 *мл* Br_2, оставляют на 6 дней (20°), удаляют Br_2; доводят объем до 500 *мл* ([α]^{20}D + 5,4), гидролизуют (100°, 11 час.) до постоянного значения [α]^{20}D — 25,2°, удаляют неорганич. ионы, осаждают Ва-соль глиоксиловой к-ты избытком $Ba(OH)_2$. Для выделения II р-р либо упаривают досуха и извлекают II этилацетатом, либо нагревают 1 час с рассчитанным кол-вом бруцина, упаривают и осаждают спиртом бруциновую соль D-эритроновой к-ты, выход 53%, т. пл. 214° [α]^{20}D—22,43° (*c* 4,3, вода); ее превращают в II, выход 69%, т. пл 102—103°, [α]^{20}D — 73,3° (*c* 1,2, вода). К. П.

54529. **Изучение химии лишайников. I. D-Арабит из** *Alectoria jubata* Ach. — разновидность *chalybeiformis* Th. Fr. Сульберг (Studies on the chemistry of lichens. 1. D-arabitol from *Alectoria jubata* Ach., var. *chalybeiformis* Th. Fr. Solberg Yngve Johannes), Acta chem. scand, 1955, 9, № 7, 1234—1235 (англ.)

Из 208 *г* *A. jubata* извлечено 0,32 *г* D-арабита; приведены данные его рентгеновского спектра. В. З.

54530. **Синтез 3-фосфата D-глицеринового альдегида.** Баллу, Фишер (The synthesis of D-glyceraldehyde-3-phosphate. Ballou Clinton E., Fischer Hermann O. L.,), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3329—3331 (англ.)

Описан синтез 3-фосфата D-глицеринового альдегида (I) из 1,3,4,6-диметилен-D-маннита (II), который получают по известному методу (Haskins и др., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 67). Бензилированием 100 *г* II (РЖХим, 1955, 31714) получают 2,5-дибензил-1,3; 4,6-диметилен-D-маннит, выход 150—160 *г*, т. кип. 185 — 195°/0,1 *мм*, ацетолиз которого приводит к 2,5-дибензил-D-манниту (III), выход 27%, т. пл. 117—119°. После окисления 12 *г* III $NaJO_4$ (12 *г*) в водно-спирт. среде (25°, 15 мин.) получают 12—13 *г* 2-бензил-D-глицеринового альдегида (IV), который немедленно переводят действием 15 *мл* C_2H_5SH и 12 *мл* конц. HCl (0°, 30 мин.) в диэтилмеркапталь-2-бензил-D-глицеринового альдегида (V), выход 16 *г*, т. кип. 140—145°/0,1 *мм*, [α] *D* + 16,9° (без р-рителя.) 16 *г* V растворяют в 200 *мл* абс. CH_3OH, к р-ру прибавляли 15 *г* HgO и р-р 45 *г* $HgCl_2$ в 50 *мл* теплого абс. CH_3OH; смесь кипятят 1 час, фильтруют, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток извлекают $CHCl_3$; выход диметилацеталя IV (VI) 10,5 *г*, т. кип. 100—105°/0,1 *мм*, [α] D + + 25,1° (без р-рителя). К р-ру 10,5 *г* VI в 50 *мл* сухого C_5H_5N прибавляют по каплям (0°) 18 *г* $(C_6H_5O)_2POCl$, смесь выдерживают 18 час. (5°), вносят 1 *мл* воды, выпаривают в вакууме и растворяют в 100 *мл* $CHCl_3$, р-р промывают как обычно, получают диметилацеталь 2-бензил-3-дифенилфосфорил-D-глицериновый альдегид (VII), выход 21,4 *г*. Для отщепления бензиловой группы 10 *г* неочищ. VII гидрируют в 200 *мл* абс. спирта в присутствии 2,5 *г* 5%-ного Pd/C при атмосферном давлении 3,5 часа, после чего катализатор отделяют и в-во гидрируют дальше с Pt (из 1 *г* PtO_2) в течение 1,25 часа для отщепления фенильных групп; катализатор отделяют, прибавляют 50 *мл* воды и pH р-ра до-

водят до 9 прибавлением циклогексиламина (~5 *мл*); спирт отгоняют, прибавляют 50 *мл* воды, фильтруют, выпаривают в вакууме досуха; остаток перекристаллизовывают из смеси 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 50 *мл* эфира; получают дициклогексиламмониевую соль диметилацеталя 3-фосфорил-D-глицеринового альдегида (**VIII**), выход 70—80%, т. пл. 155—160°, $[\alpha]^{25} D + 8,4°$ (*c* 2; вода); водн. р-р имеет pH ≈ 7,5. Высушиванием **VIII** в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 при 80° получают моноциклогексиламмониевую соль 3-фосфата диметилацеталя D-глицеринового альдегида, т. пл. 100—130°, $[\alpha]^{25} D + 10,2°$ (*c* 1,5; вода), водн. р-р имеет pH ~ 5. Р-р 0,1 *г* **VIII** в 5 *мл* воды перемешивают несколько минут с 2 *мл* катионита дауэкс-50, фильтруют и р-р оставляют на 3 дня (38—40°) для гидролиза ацеталя; полученный **I** имеет $[\alpha] D + 14°$ (*c* 1; вода). Са-соль **I** получают как описано для DL-соединения (Baer, Fischer, J. Biol. Chem., 1943, **150**, 223). А. Б.

54531. **D-Ксилозо-3-фосфат. Уотсон, Барнуэлл** (D-xylose-3-phosphate. Watson R. W., Barnwell J. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 35, 1089—1090 (англ.)

D-Ксилозо-3-фосфат (**I**) образуется из D-ксилозо-5-фосфата (**II**; ди-Na-соль) в водн. среде (2 часа, 50°) при различных значениях pH (2,3; 3,7; 5,0; 6,2); при последующем окислении $NaJO_4$ (24 часа) выделено CH_2O соответственно 16, 18, 19,5 и 37,7%. Гидрирование смеси после миграции фосфорила с PtO_2 (pH 6,2, 2 часа, 4 *ат*, 50°) дает смесь солей фосфатов D-ксилитов; окислением их $NaJO_4$ получено 34,4% CH_2O (считая, что ксилит из **I** выделяет 2 моля CH_2O). Окислением смеси после миграции (до гидрирования) дало 36,2% CH_2O. Разделение свободных к-т **I** и **II** проводилось на колонке Dowex -1-SO_4 (РЖХим, 1956, 50852), подвижная фаза —0,001 *M* р-р Na_2SO_4. Фракции при окислении выделяли лишь 43—47%. CH_2O. Теор. **II** не образует CH_2O, а **I** дает 1 моль его. Смесь Na-солей **I** и **II**, выделяющая 36% CH_2O, имеет $[\alpha]^{23}D$ —1,5° (*c* 2,0; вода). Г. К.

54532. **Конденсация D-арабинозы с нитрометаном в водном растворе. Соуден, Томпсон** (The condensation of D-arabinose with nitromethane in aqueous solution. Sowden John C., Tompson Robert R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3160 (англ.)

Конденсация D-арабинозы проводилась с 2 *экв.* 2 *M* раствора CH_3NO_2 в 2 *M* водн. р-ре NaOH (~20°) с последующим разложением ацинитроспиртов разб. H_2SO_4 (50°). После деионизации и концентрирования р-ра D-манноза выделялась в виде фенилгидразона; выход при продолжительности конденсации 5, 15, 25 мин., 1 и 2 часа соответственно 15,4, 20,6, 21,6, 18,4, 17,8%. Г. К.

54533. **Восстановление продуктов периодатного окисления углеводов. I. Гидрирование со скелетным никелем диальдегидов из метилгликопиранозидов. Смит, Ван-Клив** (Reduction of the products of periodate oxidation of carbohydrates. I. Hydrogenation with Raney nickel of the dialdehydes from the methyl glycopyranosides. Smith F., Van Cleve J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3091—3096 (англ.)

Пять аномерных пар метилгликозидов: α-D-(**I**), β-D-(**II**)-метилглюкозиды, α-D-(**III**), β-D-(**IV**)-метилманнозиды, α-D-(**V**), β-D-(**VI**)-метилгалактозиды, α-D-(**VII**), β-D-(**VIII**)-метилксилозиды, α-L-(**IX**), β-L-(**X**)-метиларабинозиды — были подвергнуты периодатному окислению (Jackson E. L., Hudson C. S., J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 994). Полученные в каждом случае диальдегиды гидрированы со скелетным Ni. Из **I**, **III** и **V** получен D'-метоксиоксиметилдиэтиленгликоль $CH_2OHCH(CH_2OH)OCH(OCH_3)CH_2OH$ (**XI**), из **II**, **IV** и **VI** — L'-**XI**, из **VIII** и **IX** — L'-метоксидиэтиленгликоль $CH_2OHCH_2OCH(OCH_3)CH_2OH$ (**XII**), из **VII** и **X** — D'-**XII**. Данный метод позволяет выяснять соотношения между всеми метилгексозидами и метилпентозидами, а в ряду пентоз сопоставлять D- и L-сахара. Оптич. активность **XI** и **XII** связана только с асимметрией $C_{(1)}$-атома гликозида. Изучены продукты гидролиза ацетальной связи в **XI** и **XII**, чем доказано их строение. К р-ру 2,5 *г* метилгликозида в 150 *мл* воды прибавляют 70 *мл* 1 н. HJO_4, доводят до 250 *мл*, выдерживают до постоянства [α] (2 — 4 часа) нейтрализуют насыщ. р-ром $Ba(OH)_2$, затем CO_2, выпаривают в вакууме (т-ра бани 40—45°, затем 35°), извлекают абс. спиртом, фильтруют через уголь, выпаривают в вакууме (35—40°, затем при 35°). Диальдегид растворяют в 70 *мл* абс. спирта, гидрируют с 1,5—2 *г* скелетного Ni (5—6 час., 110—120°, 70—140 *ат*), выход **XI** или **XII** 80% т. кип. **XI** 170 — 180°/0,001 *мм*, **XII** 110—120°/0,01 *мм* (всюду т-ра бани). D'-**XI** получен также восстановлением 1,45 *г* диальдегида из **I** посредством $NaBH_4$, выход 1,1 *г*, т. кип. 175°(т-ра бани)/0,001 *мм*, $n^{22}D$ 1,4650, $[\alpha]^{20}D$ — 10° (*c* 2,2; вода). Три-O-бензоат **XI**, т. пл. 66—67° (из хлф. + петр. эф); три-O-*n*-нитробензоат **XI**, т. пл. 110° (из хлф. + петр. эф.). Аналогично действием $NaBH_4$ на диальдегид из 10 *г* **VII** получают D'-**XII**, выход 5,5 *г*, т. кип. 130—140° (т-ра бани)/ /0,001 *мм*, $n^{21}D$ 1,4443, $[\alpha]^{20}D$ — 6,9° (с 0,6) сп.; диацетат, т. кип. 105—107° (т-ра бани) 0,001 *мм* $n^{25}D$ 1,4286; ди-O-*n*-нитробензоат, т. пл. 112—113° (из хлф.-петр. эф.). Приведены значения [α] для бензоатов и *n*-нитробензоатов **XI** и **XII**, диальдегидов и метилгликозидов. Е. А.

54534 **Раскрытие кольца ангидросахаров этиленоксидного типа. Куксон** (Ring-opening of anhydrosugars of the ethylene oxide type. Cookson R. C), Chemistry and Industry, 1954, № 49, 1512 (англ.)

Устанавливается идентичность взглядов автора (РЖХим, 1956, 9888) и Андьяла (РЖХим, 1955, 51990) о преимущественно аксиальном расположении вновь образующихся групп при данном типе р-ции. Б. Д.

54535. **О новых производных сахаров, обладающих цитостатическим действием. Варга** (Über neue Zuckerderivate mit zytostatischer Wirksamkeit. Vargha L.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 21, 582 (нем.)

Получены: 1,2-изопропилиден-6-этиленимино-6-дезокси-D-глюкофураноза (**I**), т. пл. 131—132° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ + 17,1° (хлф.), — 8,0° (вода); 1,6-*бис*-этиленимино-1,6-дезокси-3,4-изопропилиден-D-маннит (**II**), сироп, $[\alpha]^{20}D$ + 51,6° (хлф.); дихлоргидрат 1,6-*бис*-(β-хлорэтиламино)-1,6-дезокси-D-маннита (**III**), т. пл. 240—241° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 18,46° (вода); β-хлорэтиламид *D*-глюконовой к-ты (**IV**), т. пл. 144—145° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ + 28,18° (вода); *бис*-(β-хлорэтиламид) D-сахарной к-ты (**V**), т. пл. 172—174° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ + 22,15° (CH_3OH); *бис*-(β-хлорэтиламид) D-манносахарной к-ты (**VI**), т. пл. 172—174° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ — 26,38° (CH_3OH); *бис*-(β-хлорэтиламид) D-винной к-ты (**VII**), т. пл. 191—192° (из CH_3OH). **I** и **II** получены из этиленимина и 1,2-изопропилиден-5,6-ангидро-D-глюкофуранозы или 1,2: 5,6-диангидро-3,4-изопропилиден-D-маннита, **III** — из **II** действием HCl (к-ты), **IV** и **VI** — действием β-хлорэтиламина (**VIII**) на лактон глюкуроновой к-ты или дилактон манносахарной к-ты, **V** и **VII** — из **VIII** и $CaCl_2$-соединений диэтиловых эфиров сахарной и D-винной к-т. Цитостатич. и задерживающее рост опухоли действие проявляют **I** и особенно **III**. Г. К.

54536. **Синтез L-глицеротетрулозы и родственных соединений. Горин, Хаф, Джонс** (The synthesis of L-glycerotetrulose and related compounds.

Gorin P. A. J., Hough L., Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1955, Aug. 2699—2705 (англ.)

L-глицеротетрулоза (L-этитрулоза) (**I**) синтезирована окислением 3-О-ацетил-1,2-изопропилиден-β-D-фруктопиранозы (**II**), лучше же 2,3-О-изопропилиден-β-D-фруктопиранозы (**III**) с выделением диальдегидов (**IV**) и (**V**) соответственно; при их восстановлении $LiAlH_4$ и кислотном гидролизе образуется **I**. **IV** является, вероятно, циклич. полуацеталем (ИК-спектр, отсутствие взаимодействия с $NaJO_4$, поглощение ~1 моля NaJO). Триол (**VI**), полученный восстановлением **IV**, обработан $(C_6H_5O)_2POCl$; образовавшийся *бис*-(дифенилфосфат) при гидрировании с $PtO_2 + BaCO_3$ дает, вероятно, смесь 4-фосфата L-глицеротетрулозы (выход очень мал, $R_{галактоза}$ 0,74) и 2-оксиэтилфосфата ($R_{галактоза}$ 1,30). С CH_3MgJ и C_2H_5MgBr **IV** дает после гидролиза 5-дезокси-D-треопентулозу (**VII**) и 5,6-дидезокси-D-треогексулозу (**VIII**); из **V** + C_2H_5MgBr образуется смесь **VIII** и, вероятно, 5,6-дидезокси-L-эритрогексулозы (**IX**). 3-О-ацетил-1,2 : 4,5-диизопропилиден-β-D-фруктозу (полученную ацетилированием 112 *г* 1,2 : 4,5-диизопропилиден-α-D-фруктозы) селективно гидролизуют 720 *мл* 80%-ной CH_3COOH (37°), выход **II** 85 *г*, т. пл. 149° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 153° (*c* 1,35; вода), **II** окисляют в фосфатном буфере (с pH 6) 1 *экв* $NaJO_4$ (pH 6,48 час.), экстрагируют эфиром, восстанавливают $LiAlH_4$, гидролизуют 0,2 н. H_2SO_4 (100°, 1 час). хроматографически (р-ритель бутанол-спирт-вода, 40 : 11 : 19) обнаружены диоксиацетон и **I**. 20 *г* **II** взбалтывают 24 часа с 44 *г* $Pb(CH_3COO)_4$ в 200 *мл* CH_3COOH, обрабатывают 0,82 *мл* $C_2H_4(OH)_2$, выпаривают (25°) до 100 *мл*, разбавляют водой до 500 *мл*, нейтрализуют $BaCO_3$, экстрагируют $CHCl_3$, выход **IV** 6,7 *г*, т. пл. 140—141° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 37° (*c* 0,94; хлф.), — 28° (*c* 1,12; вода); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 104—106° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 120° (*c* 0,5; хлф.). Из 3,6 *г* **IV** в 250 *мл* эфира + 0,4 *г* $LiAlH_4$ получают 3,43 *г* **VI**, сироп, $[\alpha]^{20}D$ — 35° (*c* 2,45; хлф.); триацетат, сироп, $[\alpha]^{20}D$ — 48° (*c* 3,36; хлф.); 1,01 *г* **VII** нагревают в 10 *мл* 0,05 н. H_2SO_4 (100°, 1 час), выход **I** 350 *мг*, сироп, $[\alpha]^{20}D$ + 7° (*c* 1,62; вода), $R_{рамноза}$ 1,00; фенилозазон, т. пл. 162° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 32° (10 мин) → 0° (24 часа; пост.) (*c* 0,75, C_5H_5N-сп., 3 : 2). Из 713 *мг* **IV** + CH_3MgJ (из 1,48 *г* CH_3MgJ) получают диметил-**VII**, выход 200 *мг*, $[\alpha]^{20}D$ — 45° (*c* 2; хлф.), R_f 0,86, при гидролизе (0,05 н. H_2SO_4, 100°, 1 час) дает **VII**, которую очищают хроматографией на бумаге (вымывают водой), получают 97 *мг* сиропа, $[\alpha]^{20}D$ — 1° (*c* 1,94; вода), — 15° (*c* 1,94; CH_3OH), фенилозазон, т. пл. 171—173°, $[\alpha]^{20}D$ + 73° (10 мин.) → + 7° (24 часа, пост.) (*c* 0,55; C_5H_5N-сп., 3:2). Из 700 *мг* **IV** + C_2H_5MgJ получено 434 *мг* диэтил-**VIII**, сироп, $[\alpha]^{20}D$ — 11° (*c* 2,17; хлф.), R_f 0,90; при гидролизе дает **VIII** (200 *мг*, после очистки), сироп, $[\alpha]^{20}D$ + 6° (*c* 2,5; вода), — 8° (*c* 2,5; CH_3OH); фенилозазон, т. пл. 164—165°, $[\alpha]^{20}D$ + 44° (10 мин.) → 15° (24 часа, пост.) (*c* 0,55; C_5H_5J-сп., 3 : 2). Окислением 860 *мг* **III** (50 *мл* 4%-ного $NaJO_4$, pH 6, 2 часа) получено 838 *мг* **V** $[\alpha]D$ + 21° (*c* 3,35; $CHCl_3$), R_f 0,87; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 109—113° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 10° (*c* 0,52; $CHCl_3$). Р-р 480 *мг* **V** в эфире восстанавливают 0,1 *г* $LiAlH_4$, выход триола 471 *мг*, $[\alpha]^{20}D$ + 59° (*c* 3,74; $CHCl_3$), R_f 0,75. 216 *мг* триола дают при гидролизе (как **VI**) 110 *мг* **I**, $[\alpha]^{20}D$ + 5° (*c* 1,7; вода) Из 549 *мг* **V** + C_2H_5MgJ получают 588 *мг* сиропа, $[\alpha]^{20}D$ + 33° (*c* 5,6; хлф.); R_f 0,9; 0,520 *мг* сиропа после гидролиза (5 *мл* 0,1 н. H_2SO_4, 100°, 30 мин.) и хроматографич. очистки дали 177 *мг* сиропа (смесь **VIII** и **IX**). $[\alpha]^{20}D$ — — 14° (*c* 2,53; CH_3OH), — 8° (*c* 2,53; вода); фенилозазон, т. пл. 80 — 100° (из бзл -петр. эф.). В. З.

54537. **Синтез D-галактозы-1-C^{14} и D-талозы-1-C^{14}.** **Исбелл, Фраш, Холт** (Synthesis of D-galactose-1-C^{14} and D-talose-1-C^{14}. Isbell Horace S., Frush Harriet L., Holt Nancy B.), J. Res. Nat. Bur, Standards, 1954, 53, № 4, 217—220 (англ.)

Описан синтез пентагидрата Ca-D-галактоната-1-C^{14} (**I**), D-галактоно-γ-лактона-1-C^{14} (**II**), α-D-галактозы-1-C^{14} (**III**), D-талоно-γ-лактона-1-C^{14} (**IV**) и α-D-талозы-1-C^{14} (**V**). К замороженному р-ру 12 ммолей $NaC^{14}N$ (7500 *μ кюри*) и 10 ммолей NaOH в 20 *мл* воды прибавляют р-р 13 ммолей D-ликсозы и 10 ммолей $NaHCO_3$ в 10 *мл* воды, насыщ. CO_2, выдерживают 5 дней (0°), нагревают (80°, ток воздуха), прибавляя воду до удаления NH_3, разбавляют 25 *мл* воды, пропускают через катионит (К), вымывают водой, упаривают в вакууме до 100 *мл*, прибавляют водн. суспензию $Ca(OH)_2$ до слабощел. р-ции, фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют CH_3OH (**VI**), через 3 дня отделяют **I**, к р-ру добавляют 4 порции по 700 *мг* неактивной (Н) D-галактозы. Общий радиохим. выход **I** 66,9% от $NaC^{14}N$. Маточный р-р (МР), содержащий 2400 *μкюри* C^{14}, используют для синтеза **IV**. Р-р 1,42 *г* (3600 *μкюри*) **I** в 100 *мл* воды пропускают через К, элюат концентрируют в вакууме до 25 *мл*, р-р разделяют на 5 порций, лактонизируют (3 дня, 80°, в токе воздуха) добавляя метилцеллозольв, получают **II**. Каждую из 5 порций **II** восстанавливают 5 *г* 5%-ной амальгамы Na и 2,3 *г* кислого оксалата Na (2 часа), отделяют Hg, порции объединяют, разбавляют 5 объемами **VI**, фильтрат выпаривают до 20 *мл*, подщелачивают NaOH (0°), добавляют равный объем **VI**, фильтрат упаривают до 15 *мл*, разбавляют 2ч. **VI**, фильтрат вновь упаривают, пропускают через смесь К и анионита, элюат выпаривают до 20 *мл*, фильтруют через 0,1 *г* угля, р-р вымораживают, остаток разбавляют 3 *мл* **VI**, добавляют до помутнения пропанола-2 (**VII**); через 3 дня отделяют р-р, кристаллы промывают спиртом, растворяют в 1 *мл* горячей воды, добавляют 5 *мл* **VI**, затем **VII**; через 48 час. отделяют **III** (2780 *μкюри*), к р-ру прибавляют 3 порции по 500 *мг* Н. **III**; общий радиохим. выход **III** 85,6% от **I**. МР разбавляют 25 *мл* воды, пропускают через К, элюат выпаривают в вакууме, добавляют метилцеллозольв, разделяют на несколько порций, лактонизируют (8 час., 60°, в токе воздуха), остаток вливают в 5 *мл* **VII**, растворяют 200 *мг* Н·**IV**, оставляют на 24 часа, **IV** перекристаллизовывают из **VII**, р-ры объединяют, вносят дважды по 200 *мг* Н·**IV**, общий радиохим. выход **IV** 28% от $NaC^{14}N$. Получение **V** аналогично синтезу **III**; общий радиохим. выход **V** 56% от **IV**. Р. Е.

54538. **Синтез (±)-апиозы и (±)-кордицепозы.** **Рафейел, Роксберг** (The synthesis of (±)-apiose and (±)-cordycepose. Raphael R. A., Roxburgh C. M.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3405—3408 (англ.)

Строение апиозы (**I**) и кордицепозы (**II**) подтверждено синтезом. Восстановлением этилового эфира 2,2-диэтоксиэтилмалоновой к-ты (**III**) получен 1,1-диэтокси-3,3-ди-(оксиметил)-пропан (**IV**); при перегонке его ацетата (**V**) образуется 3,3-ди-(ацетоксиметил)-1-этоксипропен-1 (**VI**), который окислением до этоксиэфира и последующим гидролизом превращен в **II**. Присоединением к **VI** этилгипобромита получен 1,1-ди-(ацетоксиметил)-2-бром-3,3-диэтоксипропан (**VII**), при действии $LiNH_2$, дающий 1,1-ди-(ацетоксиметил)-3,3-диэтоксипропен-1 (**VIII**); окислением **VIII** по двойной связи с последующим гидролизом получена **I**. Р-р 40 *г* **III** в эфире вос-

станавливают 9 *г* $LiAlH_4$, выход **IV** 75%, т. кип. 99—103°/5·10^{-4} *мм*, 123—125°/0,05 *мм*, $n^{17}D$ 1,4511. Ацетилированием **IV** $(CH_3CO)_2O$ + пиридин (100°, 1 час) получен **V**, выход 88%, т. кип. 122°/0,6 *мм*, 142°/2 *мм*, $n^{15}D$ 1,4352, переведен (в 80%-й CH_3COOH, 100°, 10 мин.) в 2,4-динитрофенилгидразон ацетоксиметилпропаналя (**IX**), т. пл. 56—57° (из бзл. + петр. эф). При гидролизе **V** водн. р-ром винной к-ты (20°) образуется, повидимому, 4-ацетоксиметилтетрагидро-2-оксифуран, т. кип. 145°/10^{-4} *мм* (т-ра бани), $n^{21}D$ 1,4417. Быстрой перегонкой **V** (т-ра бани 140—160°; 0,5 *мм*) в присутствии $NaHSO_4$ и пористой глины получают **VI**, выход 83%, т. кип. 95—97°/0,4 *мм* $n^{20}D$1,4446, легко образует **IX**. Окисляют 1 *г* **VI** р-ром 0,6 *г* $C_6H_5CO_3H$, в $CHCl_3$ (24 часа, 0°), р-ритель отгоняют, остаток нагревают (1 час) с 10 *мл* спирта +25 *мл* 2 н. HCl извлекают C_6H_6, из водн. слоя выделяют 0,46 *г* **II** (сироп); *n*-нитрофенилозазон, т. пл. 259—260° (из CH_3NO_2). Из 5,3 *г* **VI** и 4,3 *г* сухого бромсукцинимида в абс. спирте (—3°) получен **VII** выход, **VIII** 48%, т. кип. 119—122°/0,35 *мм*, n^{18} *D* 1,4630. Р-р 5,3 *г* **VII** в 20 *мл* сухого эфира быстро при перемешивании прибавляют к суспензии $LiNH_2$ (из 0,5 *г* Li, катализатор Fe-нитрат) в 250 *мл* жидкого NH_3 и через 30 мин. 7 *г* NH_4NO_3; оставляют на ~12 час. и удаляют в вакууме NH_3 30°; при быстром фракционировании получают **VIII**, выход 37%, т. кип. 90—93°/0,5 *мм*, n^{18} *D* 1,4540; при медленной перегонке отщепляется этилацетат с вероятным образованием циклич. ацеталя. Взвесь 1,35 *г* **IX** в 30 *мл* воды окисляют 30 *мл* 2%-ного р-ра $KMnO_4$ (50 мин., 0—3°, ток CO_2), выход **I** 78%; *n*-бромфенилозазон, т. пл. 206—208° (из сп.). Е. А.

54539. Синтез арил-D-глюкопиранозидуроновых кислот. Болленбак, Лонг, Бенджамин, Линдквист (The synthesis of aryl-D-glucopyranosiduronic acids. Bollenback G. N., Long John W., Benjamin D. G, Lindquist J. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3310—3315. (англ.)

Синтезирован ряд арил-D-глюкопиранозидурононовых к-т (УК) исходя из метилового эфира тетраацетил-β-D-глюкопирануроновой к-ты (**I**) и метилового эфира триацетил-β-D-глюкопиранозилбромуроновой к-ты (**II**). Получение **I**: этерификацией глюкуронолактона (ГЛ) CH_3OH со щел. катализатором (CH_3ONa, NaOH, триэтиламин, $(C_2H_5)_4NOH$ или анионит) и последующим ацетилированием в присутствии $HClO_4$ (выход смеси аномеров 83%) или пиридина (выход 70%). Аналогично, из ГЛ и этиленгликоля получен ацетокси этиловый эфир тетраацетил-β-D-глюкопирануроновой к-ты (**III**), выход 26,3%, т. пл. 139—140° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{25}D$ + 12,5° (*с* 1; хлф.); он же изготовлен исходя из Ag-соли глюкуроновой к-ты и этилениодгидрина, с выделением спиртом, выход 22%, в фильтрате — α-аномер **III**, выход 19%, т. пл. 82—84,5° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{25}D$ + 101,5° (*с* 0,5; хлф.). Из ГЛ и $CH_3OCH_2CH_2OH$ получен β-метоксиэтиловый эфир тетраацетил-β (?)-D-глюкопирануроновой к-ты, выход 32%, т. пл. 89—91° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ + 55,0° (*с* 1; хлф.). **II** получен из 50 *г* α-или β-**I** и 200 *мл* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH (0°, 12 час.), выход 85%, т. пл. 106—107° (из абс. сп.), $[\alpha]^{26}D$ + 197° (*с* 1; хлф.) Для синтеза метиловых эфиров (МЭ) арил триацетил-β-D-УК применялись 5 методов (в скобках приводятся арил, выход, т. пл. (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{20-26}D$ (*с* 1; хлф.): из 0,01 моля **II** и 0,106 моля фенола в 50 *мл* C_6H_6 + 2 *г* Ag_2CO_3 (12 час., ~20°) (фенил (**IV**), 31%, 126,5—127,5°, —35,5°); из 0,001 моля **II** и 0,0012 моля C_6H_5ONa в 10 *мл* абс. спирта, ~20°, 2 месяца; (фенил, 75%); сплавлением **I** с фенолом (Montgomery Edna M. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 690) и катализатором *n*-толуолсульфокислотой (**V**) (фенил, 58%; (при применении вместо **V** $ZnCl_2$ в смеси CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$, 95 : 5 (100°, 15 мин., 120—125°, 20 мин.; 10—12 *мм*) выход β-аномера 32% и α-аномера 15%. Аналогично, с **V** (выходы 50—90%) получены: *о*-оксифенил-, 136—137°, —33,4°; метилгентизил-(**VI**), 134—136°, —26,3°; 2-нафтил-(**VII**), 188—190°, —29,4° и 1-нафтил-, 126—127° (из сп.) (лабильная форма); 157—159° (стабильная форма), —75,5°. Сплавлением α-аномера **I** с фенолом + $ZnCl_2$ (см. выше) получен β-фенил-, выход 8%. При кипячении (2 часа) 0,00251 моля α-**II** и 0,34 моля фенола + 0,031 моля хинолина выход β-фенил- 10,5%; при добавлении 26 *мл* толуола (100°, 4 часа) выход 23%; в хинолине в присутствии Ag_2O выход 20%. Из фильтратов выпариванием выделен α-аномер фенил-, т. пл. 114—115°, $[\alpha]^{25}D$+ + 157,5°; он же получен: из β-аномера **V** и фенола + + $ZnCl_2$ (см. выше). Фенил-α-D-глюкозид окислен O_2 в присутствии Pt-черни 300 *мл* воды + $NaHCO_3$ (100°, 1,25 часа, pH 8—9), выход фенил-α-D-глюкозидуроновой к-ты 18%, т. пл. 147—149° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ + 153,6° (*с* 1; вода); при метилировании (CH_2N_2) с последующим ацетилированием получен α-аномер фенил-, выход 44%, т. пл. 110—112°, $[\alpha]^{25}D$ + 163° (*с* 1,27; хлф.). Из 0,01 моля α-аномера **II** и 0,05 моля *о*-нитрофенола в 81 *мл* ацетона + 9 *мл* 5 н. р-ра KOH (~20°, 2 дня) получен МЭ *о*-нитрофенилтриацетил-β-D-глюкопиранозид-УК, выход 34%, т. пл. 175—176° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ + 19,0° (*с* 1; хлф.). Аналогично получен МЭ *о*-хлорфенил-, выход 11%, т. пл. 151—152° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ — 62,8° (*с* 1; хлф.). Омылением **IV** Ва-метилатом в CH_3OH (охлажд., 3 дня) получена фенил-β-D-глюкопиранозидуроновая к-та, выход 75%, т. пл. 163—164° (из бзл. + сп.), $[\alpha]^{25}D$ — 90,0° (*с* 1; вода). Аналогично, из **VII** получена 2-нафтил-β-D-глюкопиранозидуроновая к-та, выход 52%, т. пл. 151,5—152° (из воды), $[\alpha]^{24}D$— — 100° (*с* 1; сп.), а из **VI** — МЭ метилгентизил-β-D-глюкопиранозидуроновой к-ты, выход 82%, т. пл. 180—181,5° (из сп.). $[\alpha]^{28}D$ — 83,4° (*с* 1,4; хлф.). Глюкуроновая к-та (**VIII**) при действии CH_3OH в присутствии катионита (~20°, 24 часа) дает метилглюкофуранозид-γ-лактон (**IX**), общий выход (α- и β-аномеров) 65%. МЭ-**VIII** в аналогичных условиях дает выход α- и β-**IX** 33%. Т-ра плавления МЭ многих различных арилтриацетил-β-D-глюкопиранозид-УК, полученных синтетически, выше, чем т-ра плавления этих в-в, приготовленных из уроновых к-т биологич. происхождения (приведена таблица). Г. К

54540. О структуре ацетобромсоединений D-глюкозамина. Михель, Камп, Вульф (Über die Struktur der Acetobromverbindungen des D-Glucosamins. Micheel Fritz, Kamp Franz-Petervande, Wulff Helmut), Chem. Ber., 1955, **88**, № 12, 2011—2019 (нем.)

Описанный ранее 1-бром-3,4,6-триацетил-N-ацетил-D-глюкозамин (Moggridge, Neuberger, J. Chem. Soc., 1938, 745) в действительности является бромгидратом α-1,3,4,6-тетраацетил-D-глюкозамина (**I**); из **I** легко образуется 2-метил-4,5-(3,4,6-триацетил-D-глюкопирано)-Δ^2-оксазолин (**II**) (ср. White, J. Chem. Soc., 1940, 428). При расщеплении кольца **II** образуются производные с заместителем у $C_{(1)}$. Проводимости **I** и хлоргидратов D-глюкозамина и β-1,3,4,6-тетраацетил-D-глюкозамина (**III**) равны. Проводимость α- и β-аномеров свободного 1,3,4,6-тетраацетил-D-глюкозамина (**IV**) одинакова. В воде и CH_3OH у α-**IV** вращение падает со временем (быстрее в присутствии пиридина); конечное значение совпадает с [α] для **II**. При хроматографировании на бумаге (бутанол-C_5H_5N-вода) **I** и α-**IV** переходят в **II**. Приведены данные ИК-спектров **I**, **II**, **III**, **IV**, фторгидрата и пикрата α-**IV**, бромгидрата 1-бром-3,4,6-триацетил-D-глюкозамина (**V**), α- и β-1,3,4,6-тетраацетил-N-(4-метоксибензилиден)-D-глюкозамина (**VI**), 1-бром-3,4,6-триацетил-N-

n-толуолсульфо-D-глюкозамина, α- и β-N-ацетил-D-глюкозамина (**VII**), α- и β-пентаацетил-D-глюкозамина (**VIII**) и α- и β-1,3,4,6-тетраацетил-N-(3,5-динитробензоил)-D-глюкозамина (**IX**). При отщеплении карбобензоксиостатка от α-1,3,4,6-тетраацетил-N-карбобензокси-D-глюкозамина (**X**) получен α-**IV**, действием HBr-$CHCl_3$ — **I**, HBr-CH_3COOH—**V**. При омылении **IX** дает N-(3,5-динитробензоил)-D-глюкозамин (**XI**). Из **II** получен 1-α-(3,5-динитробензоил)-3,4,6-триацетил-N-ацетил-D-глюкозамин (**XII**), дающий при омылении **VII** и метиловый эфир 3,5-динитробензойной к-ты. С HBr-CH_3COOH **I** и **IV** дают **V** (выход 80—85%), а **VIII** сначала образует **I**, затем **V**. Из **II** получить **I** не удалось. Из 4,1 *г* **I**, 3 *г* Ag_2CO_3 и 1 *г* безводн. $CaSO_4$ в 75 *мл* абс. спирта (6 час) получают α-**IV**, выход 85%. т. пл. 118—119°, $[\alpha]_D$ + 147,2° (*c* 1; CH_3COOH) + 145,5° (*c* 1; хлф.). Р-р 2 *г* **X** в 70 *мл* этилацетата гидрируют с 250 *мг* Pd//$BaSO_4$ 15 мин., выход α-**IV** 76%. Из **X** или из α-**IV** и р-ра HBr в $CHCl_3$ выделяется **I**, выход (из α-**IV**) 80%, т. разл. 180°, $[\alpha]_D$+118° (*c* 1; CH_3COOH). Фторгидрат α-**IV** (из **I** и AgF в CH_3CN или лед. CH_3COOH), выход 30—35%, т. пл. 159—160° (разл.; из CH_3COOH), $[\alpha]_D$ 123,7° (*c* 1; вода). Пикрат α-**IV**, выход 90%, т. пл. 131—132° (из CH_3COOH-петр. эф. или хлф.), $[\alpha]_D$ + 87,3° (*c* 0,57; CH_3COOH). Из α-**IV** и анисового альдегида в $CHCl_3$ получают α-**VI**, иглы, выход 57%, т. пл. 173—174° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]_D$ + 124,2 (*c* 1,02). 200 *мг* **IV** в 3 *мл* сухого C_5H_5N ацетилируют 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (20°, 12 час.), выход α-**VIII** 79%, т. пл. 134° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]_D$ 93° (*c* 1; хлф.); из **II** в тех же условиях выход α-**VIII** 89%. Из 1 *г* **X** и 3 *мл* конц. р-ра HBr в CH_3COOH (30 мин.) получают **V**, выход 54%. Из α-**IV** в пиридине получают α-**IX**, выход 33%, т. пл. 158° (из сп.), $[\alpha]_D$ + 110° (*c* 1; хлф.); аналогично, из **III** получен β-**IX**, выход 44,5%, т. пл. 223—224° (из сп., разл.), $[\alpha]_D$ + 41° (*c* 1; хлф.). Из α- или β-**IX** действием CH_3ONa в CH_3OH (~ 20°) получают α-**XI**, т. пл. 177—178° (из сп.), $[\alpha]_D$ + 69,5° (5 мин.) → + 38,3° (18 час.) (*c* 0,83; диметилформамид-вода; 1 : 1); из D-глюкозамина и динитробензоилхлорида (**XIII**) получен β-**XI**, т. пл. 207° (из воды, разл., буреет при 149°), $[\alpha]_D$ + 24° (3 мин.) → + 38° (18 час.) (*c* 1; диметилформамид-вода; 1 : 1), при кристаллизации из спирта дает α-**XI**. Из **II** и **XIII** в пиридине + $CHCl_3$ (охлажд.) образуется **XII**, выход 18%, т. пл. 170—171° (из сп.), $[\alpha]_D$ + 98° (*c* 1; хлф.). В. З.

54541. **Триацетил-β-D-глюкопирануроно-6,1-лактон. Ф р а й** (Tri-O-acetyl-β-D-glucopyranurono-6,1-lactone. **F r y** E. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77** № 14, 3915—3916 (англ.)

Описано получение триацетил-β-D-глюкопирануроно-6,1-лактона (**I**). Глюкурон (50 *г* в *мл* воды) омылен25 *г* $NaHCO_3$ (~ 20°, 5 час.); Na-глюкоронат ацетилирован 230 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 65 *г* гидрата *n*-толуолсульфокислоты (0°, 1 час) выход смеси α- и β-аномеров тетраацетата-D-глюкопирануроновой к-ты (**II**) 53,3 *г*; разделение достигнуто переводом через пиридиновые соли (β-соль менее растворима в эф.). Выделено β-**II** 20 *г* т. пл. 152—154° (из толуола), $[\alpha]^{20}_D$ + 16,3° (*c* 0,5; хлф.); метиловый эфир (с CH_2N_2), т. пл. 172—174°; α-**II** выделен в нескольких модификациях. (из сп.), т. пл. 118—119°, 105—117° и 114—118°, $[\alpha]^{19}_D$ + 111° (*c* 0,7; хлф.), метиловый эфир, т. пл. 113—118°. **I** получен из β-**II** отгонкой воды (с C_6H_6 и отделительной насадкой) и последующим действием $SnCl_4$ (40 мин., 38—29°); после добавления р-ра Na_2CO_3 из бензольного слоя выделен **I**, выход 76%, т. пл. 122,5—124° (из сп.), $[\alpha]^{19}_D$ — 78,6° (*c* 0,9; хлф.). α-**II** при тех же условиях в р-цию не вступает. Из 1 *г* β-**II** и р-ра 0,11 моля HBr в 2 *мл* CH_3COOH (10 мин.) получена триацетил-α-D-глюкопиранозилбромуроновая к-та (**III**), выход 80%, т. пл. 165° (разл.; из этилацетата + петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ + 209° (*c* 0,4; хлф.). **III** образуется в тех же условиях из α-**II** и из **I** (выход 60%); при нагревании с пиридином (5 мин.) **III** дает **I**, выход 8—10%. Метиловый эфир **III** получен в двух модификациях: т. пл. 80—82° (из сп.) и т. пл. 103—104° (из эф.). При действии на **III** CH_3OH + Ag_2CO_3 на холоду образуется метилтриацетил-β-D-глюкопиранозидуроновая к-та, выход 47%, т. пл. 124—127° (из эф. + петр. эф.), $[\alpha]^{19}_D$ — 20,3° (*c* 1,0; хлф.). При метанолизе **I** и последующем ацетилировании образуется метиловый эфир β-**II**. Г. К.

54542. **Ундекаацетат 6-β-мальтозил-α-D-глюкопиранозы. Т о м п с о н, В у л ф р о м** (6-O-β-maltosyl-α-D-glucopyranose hendecaacetate. **T h o m p s o n** A., **W o l f r o m** M. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3567—3569 (англ.)

Хроматографически изучена реакционная смесь, получаемая при изомеризации ундекаацетата 6-β-мальтозил-β-D-глюкопиранозы (**I**) в ундекаацетат-6-β-мальтозил-α-D-глюкопиранозы (**II**) по известному методу (Asp. L., Lindberg B., Acta chem. scand., 1951, **5**, 665) последовательным действием на **I** $TiCl_4$, Hg-ацетата и $(CH_3CO)_2O$ + + пиридин; найдены **I**, **II**, октаацетат β-мальтозы (**III**) и пентаацетат β-D-глюкопиранозы (**IV**). **II** выделен также после р-ции **I** с $ZnCl_2$ в $(CH_3CO)_2O$ (Hudson, J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 1280). В результате частичного омыления ацетильных групп **II**, частичного гидролиза и ацетилирования его продуктов найдены **I**, **IV**, октаацетат β-генциобиозы, что доказывает строение **II**, как ундекаацетата α-D-глюкопиранозил (1 → 4)-β-D-глюкопиранозил (1 → 6)-α-D-глюкопиранозы. Разделение проводилось на магнезол-целите (5 : 1 по весу) из C_6H_6, с вымыванием **III** и **IV** смесью C_6H_6 + *трет*-C_4H_9OH (100 : 1 по объему), проявление зоны **II** на поверхности — р-ром 0,1 *г* $KMnO_4$ + 1 *г* NaOH в 10 *мл* воды, вымывание ацетоном, выход **II** 0,26 *г* из 10 *г* **I**. Из 10 *г* **I** в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 0,3 *г* $ZnCl_2$ (50 мин., 80°) извлечением $CHCl_3$ получено 1,4 *г* **I** и 3,2 *г* в-ва, т. пл. 163—168°, из которого хроматографированием (см. выше) выделен **II**, т. пл. 174—176° (из сп.; испр.), $[\alpha]^{22}_D$ + + 80,4° (*c* 3,7; хлф.); приведены данные диффракции рентгеновых лучей (порошок). Г. К.

54543. **Синтез салицилглюкуронидов. А р р е д о н д о, П о л, Р а у т** (The synthesis of salicyl glucuronide derivatives. **A r r e d o n d o E m i l i o, P a u l** W. D., **R o u t h** J. I.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1954, **61**, 217—224 (англ.)

Описан синтез двух салицил-β-глюкуронидов (**I**) с эфирными связями, образованными OH-группой (**Iа**) и COOH-группой салициловой к-ты (**Iб**). Метиловый эфир глюкуроновой к-ты (МЭГК) ацетилированием превращен в смесь его α- и β-1,2,3,4-тетраацетатов (**II**). Из β-**II** действием $TiCl_4$ в $CHCl_3$ (3 часа, 45—50°) получен α-1-хлор-2,3,4-триацетат МЭГК (**III**) т. пл. 150,5—151,5° (из эф.), $[\alpha]^{20}_D$ + 167,2°; из α-**II** действием HBr в CH_3COOH (0°, 2 часа) получен α-1-бром-2,3,4-тетраацетат МЭГК (**IV**), т. пл. 107—108° (из эф.), $[\alpha]^{20}_D$ + 198°. Из **IV** и Ag-салицилата в C_2H_5OH (кипячение 3 5 часа) образуется 1-салицил-β-D-2,3,4-триацетат МЭГК (**Iб**), т. пл. 166—170° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ + 32,5°. Действием на **III** или **IV** метилсалицилата в хинолине + Ag_2O (охлаждение 30 мин.) получен 1-метилсалицил-β-D-2,3,4-триацетат МЭГК (**Iа**) в виде масла. После конденсации β-**II** с метилсалицилатом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (100°, 90 мин.) выделено 3 *г* исходного β-**II** и кристаллич. **Iа**, т. пл. 176—178 (из CHOH), $[\alpha]^{20}_D$+35,7°. Г. К.

54544. **Синтез глюкозидов. IV. К а р и ё н е, Т а к а х а с и, Т а к а и с и, И с а к а** (配糖體合成の研究. 第4報. 刈米達夫, 高橋三雄, 高石清和, 伊阪 博), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 8, 850—851 (япон.; рез. англ.)

С целью увеличения выхода α-изомера при синтезе тетраацетилфенил-D-глюкозида (I) испробовали в качестве катализаторов 16 хлоридов и бромидов различных металлов. Наилучшие результаты дал $ZnBr_2$. Смесь 3 *г* β-пентаацетил-D-глюкозы и 1,2 *г* C_6H_5OH обрабатывали 0,7 *г* $ZnBr_2$ при 120—125°, р-р нагревали 2 часа в вакууме (20 *мм*), охлаждали, продукт экстрагировали C_6H_6, промывали водой, щелочью и вновь водой; из экстракта получили α-I, выход 41%, т. пл. 110—112° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 149,4°, и β-I, выход 4%. Сообщение **III** см. РЖХим, 1955, 45990. Д. К.

54545. **п-Нитрофенол-α-D-галактозид; исправление и дополнение. Хельферих, Юнг** (*p*-Nitrophenol-α-D-galaktosid: Berichtigung and Ergänzung. Helferich Burckhardt, Jung Karl-Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1955, **595**, № 3, 242 (нем.)

Приводятся исправленные (см. РЖХим, 1955, 29019) константы для *п*-нитрофенол-α-D-галактозида (**I**): кристаллич. (**Iа**, с 1 H_2O) и безводн. (**Iб**): $[\alpha]^{23}D$: **Iа** + 233° (вода); **Iб** + 248° (вода); тетраацетат **I** + 215° (хлф.), т. пл. (по микрометоду, медленное нагревание): **Iа** и **Iб** (т-ра сушки 64°) 83—85°, затем затвердевает и снова плавится при 146—149°; **Iб** (т-ра сушки 100°) 136—140°. В. З.

54546. **Окисление рибозо-5-фосфата периодатом в кислых и щелочных растворах. Маринетти, Раузер** (The periodate oxidation of ribose-5-phosphate in acid and alkaline solution. Marinetti G. V., Rouser G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5345—5349 (англ.)

За ходом окисления периодатом различных в-в удобно следить спектрофотометрически по светопоглощению в области 280—310 *мμ*; получены калибровочные кривые определения JO_4^- при pH 0,54—8,0 при 0° и ~20°. Исследовано окисление рибозо-5-фосфата: при pH 0,54 и 5,0 расход JO_4^- составляет 2,5 моля, при pH 8,0— до 3,56 моля (20 час.); предполагается промежуточное образование муравьиного эфира 3-фосфата глицеринового альдегида, дающего затем, после гидролиза, фосфат гликолевого альдегида. При аналогичном окислении глюкозы (pH 5) расход 5 молей JO_4^- достигается при 0° за 46 час., при ~20° —за 23 часа. В. В.

54547. **Изомеризации гермин — изогермин — псевдогермин. Капчан, Физер, Нараянан, Физер, Фрид** (The germine-isogermine-pseudogermine isomerizations. Kupchan S. Morris, Fieser Mary, Narayanan C. R., Fieser Louis F., Fried Josef), J. Amer., Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5896—5898 (англ.)

Предложено частичное строение для гермина (**I**), псевдогермина (**II**) и изогермина (**III**). При окислении хлоргидратов моноацетонидов гермина (**IV**) или псевдогермина (**V**) получен один и тот же альдегидо γ-лактон (**VI**). Строение **VI** подтверждается образованием оксима, ИК-спектром, а также некоторыми превращениями **I**, **II** и **III**. Так, нагревание **I** и **III** с C_2H_5ONa приводит к их изомеризации в **II**; при ацетилировании **I**, **II** и **III** получены соответствующие тетраацетаты (**VII**, **VIII**, **IX** соответственно), устойчивые к окислению хромовой к-той. Аналогично, из дигидрогермина получен устойчивый к окислению пентаацетат (**X**). Эти данные приводятся в подтверждение локализации эфирного мостика у $C_{(7)}$ в **I**, **II** и **VI**. К спирт. р-ру 700 *мг* **II** добавляют HCl (1 : 1) до кислой р-ции по конго, затем 3 *мл* ацетона, выделяют 615 *мг* **V**, т. пл. 183—284° (из сп.); основание, т. пл. 237—239° (из хлф.). Окисляют 1,09 *г* **IV** 143 *мл* 0,15 *M* р-ра периодата 4 часа при 20° и 15 час. при 0°, подщелачивают 20%-ным Na_2CO_3 и экстрагируют $CHCl_3$, получают 477 *мг* **VI**, т. пл. 274—276° (ацетон-эф.), $[\alpha]^{23}D$ + 2° (*c* 1,54; в сп.); оксим, т. пл. 277—279 (разл.), $[\alpha]^{23}D$ + 4° (*c* 1,47; в сп.). При аналогичной обработке 587 *мг* **V** получают 182 *мг* **VI**. Кипятят 600 *мг* **I** в спирт. р-ре C_2H_5ONa (из 600 *мг* Na и 40 *мл* сп.) 4 часа, подкисляют разб. HCl (1 : 2) до pH 6,5, спирт. удаляют в вакууме, остаток подщелачивают NH_3 и экстрагируют $CHCl_3$. Из экстракта выделяют 55 *мг* **I** и 328 *мг* **II**, т. пл. 165—175° (образуется пенистая масса) из водн. CH_3OH, $[\alpha]^{24}D$ + 12° (*c* 1,47; в сп.). Аналогично, при изомеризации 200 *мг* **III** получено 54 *мг* **II**. Смесь 1 *г* **I**, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 20 *мл* пиридина нагревают при 100° 2 часа, получают 983 *мг* **VII**, т. пл. 260—261° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ — 98° (*c* 1,57; в пиридине). Таким же образом получены: **VIII**, т. пл. 222—226° (петр. эф. эф.), $[\alpha]^{21}D$ — 80° (*c* 1,63; в пиридине); **IX**, т. пл. 190—210° (эф.-петр.-эф.), $[\alpha]^{24}D$ — 59° (*c* 1,70; в пиридине); **X**, т. пл. 284—285° (разл.; из ацетона) $[\alpha]^{28}D$ — 64° (*c* 1,41; в пиридине). Э. М.

54548. **Восстановительное расщепление окиси 6-метилхолестена. Сиота, Митио** (6メチルコレステンオキシドの還元開裂・鹽田三千夫）, 日本化學雑誌, Нихон кагаку, дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 11, 1272—1275 (япон.)

При действии CH_3MgJ на холестанон-6 (**I**) получают 6-метилхолестанол-6β (**II**), пространственное строение которого доказывают синтезом из 6-метилхолестандиола-3β, 6β (**III**). Дегидратация **II** приводит к 6β-метилхолестену (**IV**), который с надфталевой к-той дает окись (**V**). Гидрированием **V** получают 6β-метилхолестанол-5 (**VI**), который синтезируют также из 6β-метилхолестандиола-3β,5 и 6β-метилхолестанол-5-она-3. Р-р 1,5 *г* **I** в 10 *мл* эфира и 17 *мл* C_6H_6 добавляют к р-ру CH_3MgJ (из 0,5 *г* Mg) и кипятят 5 час., получают **II**, выход 1 *г*, т. пл. 114—115° (из CH_3OH); *п*-толуолсульфонат (**VII**), выход 0,33 *г*, т. пл. 144,5—146° (из CH_3OH). Р-р 0,1 *г* **VII** в 7 *мл* эфира и 0,1 *г* $LiAlH_4$ в 7 *мл* эфира кипятят 19 час., получают **II**, выход 35 *мг*. Окислением 0,2 *г* **III** р-ром 50 *мг* CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH (35—40°, 1 час) получают 6-метилхолестанол-6β-он-3 (**VIII**), выход 0,12 *г*, т. пл. 193—194° (из $CH_3—COOH$). Нагревают 0,15 *г* **VIII**, 5 *мл* диэтиленгликоля, 0,5 *г* KOH и 0,5 *мл* 80%-ного гидразингидрата 50 мин. при 130—140° и 2 часа при 200°, получают **II**, выход 0,12 *г*. Из 6β-метилхолестанол-5-она-3 (90 *мг*) аналогично получают **VI**, выход 74 *мг*. Р-р 1 *г* **II** в 6 *мл* пиридина обрабатывают 2 *мл* $SOCl_2$ при 0° 1 час, получают **IV**, выход 0,6 *г*. Р-р 0,2 *г* **IV** в 15 *мл* эфира и 0,2 *г* надфталевой к-ты кипятят 1,5 часа, получают **V**, выход 0,16 *г*, т. пл. 98—100° (из ацетона). Гидрируют 0,13 *г* **V** в 15 *мл* CH_3COOH над Pt (из 20 *мг* PtO_2), получают **VI**, выход 70 *мг*, т. пл. 110—111° (хроматографированием на Al_2O_3 в эф.); *п*-толуолсульфонат, выход 0,36 *г*, т. пл. 114—115,5° (из CH_3OH). Н. Ш.

54549. **Стероиды. LXX. Удаление 17-гидроксильной группы из производных 17 α, 21-диокси-20-кетопрегнана. Мансера, Розенкранц, Зондхеймер** (Steroids. LXX. Removal of the 17-Hydroxyl group from 17 α, 21-dihydroxy-20-ketopregnane

derivatives. Mancera O., Rosenkranz G., Sondheimer Franz), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5669—5672 (англ.)

Разработан метод удаления 17α-оксигруппы из производных прегнана. При взаимодействии Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-она-20 (**I**) с бензиловым спиртом (**II**) и HCl получается 21,21-дибензилокси-Δ^5-прегненол-3β-он-20 (**III**), который при восстановлении на Pd/C превращается в аллопрегнандиол-3β, 21-он-20 (**IV**). Взаимодействие кортизона (**V**) (или его 21-ацетата) с **II** и HCl ведет к 21,21-дибензилокси-Δ^4-прегнентриону-3,11,20 (**VI**). **VI** при восстановлении и ацетилировании дает с низким выходом ацетат аллопрегнанол-21-триона-3,11,20 (**VII**). Лучший выход **VII** был получен при р-ции ацетата аллопрегнандиол-17α, 21-триона-3,11,20 (**VIII**) с **II** и гидрировании и ацетилировании получающегося при этом 21,21-дибензилоксиаллопрегнантриона-3,11,20 (**IX**). Для сравнения **VII** был получен окислением 21-ацетата аллопрегнандиол-11α, 21-диона-3,20 (**X**). Гидрирование **VII** над скелетным Ni-катализатором ведет к аллопрегнандиол-3β-21-диону-11,20 (**XI**). Аналогично из гидрокортизона (**XII**), через 21,21-дибензилокси-Δ^4-прегненол-11-дион-3,20 (**XIII**), получен с низким выходом ацетат аллопрегнандиол-11β, 21-диона-3,20 (**XIV**). Более высокий выход **XIV** получен при р-ции 21-ацетата аллопрегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (**XV**) с **II** восстановлением и ацетилированием образующегося при этом 21,21-дибензилоксипрегнанол-11β-диона-3,20 (**XVI**). **XIV** при гидрировании с помощью скелетного Ni-катализатора дает аллопрегнантриол-3β, 11β, 21-он-20 (**XVII**). Авторы показали, что удаление 17-гидроксильной группы можно провести без гидрирования Δ^4-связи, если 3-кетогруппу защитить путем образования кеталя. Р-ция Δ^4-прегнендиол-17α, 21-диона-3,20 (**XVIII**) с **II** ведет к 21,21-дибензилокси-Δ^4-прегнендиону-3,20 (**XIX**), который кетализируется в 3-этилендиокси-21,21-дибензилокси-Δ^5-прегненон-20 (**XX**). Последний при гидрогенолизе дает 3-этилендиокси-Δ^5-прегненол-21-он-20 (**XXI**), легко превращаемый в дезоксикортикостерон (**XXII**). Смесь 2 *г* **I**, 30 *мл* сухого $CHCl_3$ и 30 *мл* 0,7 н. р-ра HCl (газа) в **II** оставляют на 5 дней, встряхивая время от времени, р-рители удаляют перегонкой с паром, остаток экстрагируют эфиром, удаляют эфир, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6 и смесью C_6H_6-эфир, получают **III**, выход 68%, т. пл. 110—112° (из смеси хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D + 28°$. 2 *г* **III** гидрируют в 40 *мл* спирта над 0,5 *г* 10%-ного Pd/C, получают **IV**, выход 64%, т. пл. 171—172° (из смеси ацетона-гексана); диацетат **IV**, т. пл. 150—152°. Смесь 2 *г* **V**, 40 *мл* $CHCl_3$ и 40 *мл* 0,5 н. р-ра HCl (газа) в **II** оставляют на 50 час. при 20°, обрабатывают как при получении **III**, получают **VI**, выход 79%, т. пл. 180—182° (из смеси ацетон-эф., ацетон-гексан и хлф.-CH_3OH). 1 *г* **V** гидрируют в 30 *мл* спирта над 0,25 *г* 10%-ного Pd/C, удаляют спирт, остаток ацетилируют смесью $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N 40 мин. при 90°, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-эфиром, получают **VII**, выход 15%, т. пл. 173—174° (из смеси ацетон-гексан), $[\alpha]_D + 113°$. Смесь 2 *г* **VIII**, 30 *мл* $CHCl_3$ и 40 *мл* 0,4 н. р-ра HCl (газа) в **II** оставляют на 90 час. при 20°, получают **IX**, выход 89%. 2,4 *г* **IX** гидрируют и ацетилируют как описано выше, получают **VII**, выход 38%. К р-ру 2 *г* **X** в 100 *мл* CH_3COOH при перемешивании и 20° постепенно прибавляют р-р 0,42 *г* CrO_3 в 1 *мл* воды и 10 *мл* CH_3COOH, смесь оставляют на 1 час, получают **VII**, выход 83%. 8,8 *г* **VII** гидрируют в 300 *мл* диоксана над ~20 *г* скелетного Ni-катализатора W-4, получают ацетат **XI**, выход 76%, т. пл. 160—162° (из смеси ацетон-гексан). К р-ру 6,7 *г* ацетата **XI** в 280 *мл* CH_3OH при 0° в токе N_2 добавляют р-р 2,8 *г* K_2CO_3 в 28 *мл* дистилл. воды, смесь оставляют на 1,5 часа при 20°, подкисляют лед. CH_3COOH, упаривают в вакууме, разбавляют ледяной водой, получают **XI**, выход 69%, т. пл. 187—189° [из смеси CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D + 97°$ (сп.). Р-цию **XII** с **II** проводят, как в случае получения **VI** (время р-ции 5 дней), получают **XIII**, выход 87%. 1 *г* **XIII** гидрируют в 60 *мл* спирта над 0,4 *г* 10%-ного Pd/C при 24° и 582 *мм*, продукт ацетилируют 12 час. при 20°, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают эфиром, получают **XIV**, выход 18%, т. пл. 191—192° (из смеси ацетон-гексан), $[\alpha]_D + 138°$ (в ацетоне). Обрабатывают 1,2 *г* **XV** с HCl, аналогично **V**, после обычной обработки получают **XVI**, который гидрируют в 250 *мл* спирта над 0,6 *г* 10%-ного Pd/C, ацетилируют 12 час. при 20°, получают **XIV**, выход 32%. **XIV** гидрируют над скелетным Ni-катализатором W-4, как описано при синтезе ацетата **XI**, получают ацетат **XVII**, выход 70%, т. пл. 186—189°. Р-р 3,5 *г* ацетата **XVII** в 250 *мл* CH_3OH омыляют р-ром 1,4 *г* K_2CO_3 в 25 *мл* дистилл. воды в токе N_2, получают **XVII**, выход 94%, т. пл. 198—200°, $[\alpha]_D + 110°$ (в сп.). Р-р 5 *г* **XVIII** в $CHCl_3$ обрабатывают HCl, как обычно, получают **XIX**, выход 76%; при р-ции ацетата **XVIII** с **II** выход **XIX** снижается до 58%. Смесь 7,9 *г* **XIX**, 0,1 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot 2H_2O$ и 140 *мл* метилэтилдиоксалана перегоняют при 580 *мм* в течение 5,5 часа до 1/2 первоначального объема, разбавляют эфиром, промывают р-ром Na_2CO_3, удаляют эфир в вакууме, получают **XX**, выход 60%, т. пл. 126—128° (из смеси хлф.-CH_3OH), $[\alpha]_D + 37°$ (в хлф., содержащем 1 каплю C_5H_5N). 1,5 *г* **XX** гидрируют в спирте над 10%-ным Pd/C, получают **XXI**, выход 58%, т. пл. 186—187° (из ацетона-гексана). Р-р 130 *мг* **XXI** в 10 *мл* ацетона обрабатывают 30 *мг* n-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot 2H_2O$ при 20° в течение 16 час., добавляют воду, получают **XXII**, водн. слой экстрагируют $CHCl_3$, получают **XXII**, общий выход 78%, т. пл. 139—141° (из смеси ацетон-гексан), $[\alpha]_D + 177°$ (сп.). Приведены данные ИК-спектров для **III**, **IV**, **VI**, **VII**, **XI**, **XIV**, **XVII**, **XXI** и УФ-спектров для **VI**, **XIII**, **XIX**, **XXI**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 940. Г. Ш.

54550. Стероиды. LXXI. Синтез 1-дегидропрогестерона и 1-дегидро-17-этинилтестостерона. Зондхеймер, Веласко, Розенкранц (Steroids. LXXI. Synthesis of 1-dehydroprogesterone and 1-dehydro-17-ethinyltestosterone. Sondheimer Franz, Velasco Mercedes, Rosenkranz G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5673—5676 (англ.)

При действии тетрагидропирана (**I**) на аллопрегнанол-3β-он-20 (**II**) образуется 2'-тетрагидропираниловый эфир **II** (**III**), который при гидрировании с $NaBH_4$ превращается в 3-(2'-тетрагидропираниловый) эфир аллопрегнандиола-3β, 20β (**IV**); последний при ацетилировании и гидролизе дает 20-ацетат аллопрегнандиола-3β,20β (**V**), окисление которого ведет к ацетату аллопрегнанол-20β-она-3 (**VI**). При бромировании **VI** образуется ацетат 2,4-дибромаллопрегнанол-20β-она-3 (**VII**). Из **VII** дегидробромированием получен ацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиенол-20β-она-3 (**VIII**). Структура **VIII** подтверждается, кроме УФ- и ИК-спектров, диенонфенольной перегруппировкой в диацетат 4-метил-19-нор-$\Delta^{1,3,5(10)}$-прегнатриендиола-1,20 (**IX**). Кроме того, **VIII** омыляется $\Delta^{1,4}$-прегнадиенол-20β-он-3 (**X**), а последний при действии комплекса CrO_3-C_5H_5N превращается в $\Delta^{1,4}$-прегнадиендион-3,20 (**XI**) (1-дегидропрогестерон). **XI** при

диенонфенольной перегруппировке дает диацетат 4-метил-19-нор-$\Delta^{1,3,5(10),17(20)}$-прегнатетраендиола-1,20 (**XII**). Пиролиз **XI** ведет к 19-нор-$\Delta^{1,3,5,(10)}$-прегнатриенол-3-ону-20 (**XIII**). Этинилирование $\Delta^{1,4}$-андростадиендиона-3,14 (**XIV**) успешно протекает в жидком NH_3 с образованием 17α-этинил-$\Delta^{1,4}$-андростадиенол-17β-она-3 (**XV**) (1-дегидро-17-этинилтестостерон). Структура **XV** подтверждается УФ- и ИК-спектрами, а также диенонфенольной перегруппировкой в диацетат 4-метил-17α-этинил-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстатриендиола-1,17 (**XVI**). От смеси 20 *г* **II**, 40 *мл* **I** и 600 *мл* C_6H_6 отгоняют ~ 50 *мл*, добавляют при охлаждении 0,8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, оставляют на 4 дня при 20°, упаривают, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают гексаном, получают **III**, выход 77%, т. пл. 125—127° (из пентана); [α] *D* + 65°; при проведении р-ции в эфире в присутствии HCl (к-ты) вместо *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ выход **III** составляет 68%. Р-р 2 *г* **III** и 0,66 *г* $NaBH_4$ в 120 *мл* CH_3OH и 12 *мл* воды оставляют на 16 час. при 20°, избыток $NaBH_4$ разлагают CH_3COOH, выливают в воду, получают **IV**, выход 87%, т. пл. 164—165° (из хлф.-гексана); ацетат, т. пл. 132—133° (из ацетона-эф.), [α] *D* + 33°. Р-р 1 *г* ацетата **IV** и 3 капель конц. HCl в 30 *мл* CH_3OH оставляют на 1 час при 20°, разбавляют водой, получают **V**, выход 92%, т. пл. 172—173° (из хлф.-эф.), [α]*D* + 34°. 1 *г* **V** окисляют р-ром 0,26 *г* хромовой к-ты в 40 *мл* CH_3COOH 1 час при 20°, получают **VI**, выход 74%, т. пл. 156—157° (из хлф.-CH_3OH), [α] *D* + 55°. К р-ру 10 *г* **VI** в 300 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей немного HBr (газ), прибавляют постепенно при перемешивании р-р 10,1 *г* Br_2 в 100 *мл* лед. CH_3OOH, оставляют на 4 часа при 20°, добавляют воду, получают **VII**. Весь **VII** кипятят 90 мин. в смеси 45 *мл* γ-коллидина и 45 *мл* 2,4-лутидина, охлаждают и удаляют осадок, фильтрат разбавляют эфиром, упаривают, остаток хроматографируют, вымывают C_6H_6, получают **VIII**, выход 64%, т. пл. 168—169° (из ацетона-эф.), [α] *D* + 85. Р-р 200 *мг* **VIII** и 60 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 4 часа при 90°, выливают в воду, получают **IX**, выход 76%, т. пл. 200—201° (из ацетона-сп.), [α] *D* + 183°. Р-р 3 *г* **VIII** и 2,5 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды кипятят 2 часа в токе N_2, добавляют воду, получают **X**, выход 86%, т. пл. 193—194° (из хлф.-гексана), [α] *D* + 15°. 2 *г* CrO_3 медленно прибавляют к 40 *мл* сухого C_5H_5N при т-ре ~ 20°, к полученному р-ру при охлаждении постепенно прибавляют р-р 2 *г* **X** в 40 *мл* C_5H_5N, оставляют на 12 час. при 20°, добавляют воду и $CH_3COOC_2H_5$, из $CH_3COOC_2H_5$ получают **XI**, выход 70%, т. пл. 152—153° (из ацетона-гексана), [α] *D* + 120°. Из **XI** получают (аналогично **IX**) **XII**, выход 63%, т. пл. 206—208° (из ацетона-эф.), [α] *D* + 171°. Пиролиз **XI** (500 *мг*) проводят при 600° в минер. масле (Djerassi C., Rosenkranz G., Iriarte J., Berlin J., Romo J., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1523), смесь оставляют на несколько дней при 0°, кристаллизуют из ацетона, получают **XIII**, маточный р-р хроматографируют, получают **XIII**, общий выход 38%, т. пл. 248—250°. К р-ру NaC≡CH в 1500 *мл* жидкого NH_3 (из 10 *г* Na) прибавляют при охлаждении и перемешивании р-р 10 *г* **XIV** в 500 *мл* сухого эфира в течение 15 мин., перемешивают 4 часа, добавляют 50 *г* NH_4Cl, удаляют NH_3, добавляют эфир и воду, эфир удаляют, остаток хроматографируют, вымывают смесью C_6H_6 и эфира, получают **XV**, выход 12%, т. пл. 227—229° (из ацетона-эф), [α] *D* — 15°. При проведении р-ции **XIV** с LiC≡CH (из 5 *г* Li) получают **XV** с выходом 11%. Из 300 *мг* **XV**, 90 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 12 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают (аналогично **IX**) **XVI**, выход 68%, т. пл. 191—192° (из ацетона-гексана) [α] *D* + 75°. Приведены данные УФ-спектров для **VIII**, **IX**, **X**, **XI**, **XII**, **XIII**, **XV**, **XVI** и ИК-спектров для **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VIII**, **IX**, **X**, **XI**, **XII**, **XIII**, **XV**.

Г. Ш.

54551. Стероиды. LXXII. 16-метилентестостерон. Нейман, Мансера, Розенкранц, Зондхеймер (Steroids. LXXII. 16-methylenetestosterone. Neumann F., Mancera O., Rosenkranz G., Sondheimer Franz), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5676—5678 (англ.)

При перегонке с паром 16 ξ-диметиламинометил-Δ^5-андростенол-3β-она-17 (**I**) (Julian P. L., Meyer E. W., Printy H. C., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3872) образуется 16-метилен-Δ^5-андростенол-3β-он-17 (**II**), который при окислении дает 16-метилен-Δ^4-андростендион-3,17 (**III**). Восстановление **III** $NaBH_4$ приводит к смеси 16-метилен-Δ^4-андростендиола-3β,17β (**IV**) и 16-метилен-Δ^4-андростендиола-3α, 17β (**V**). MnO_2 окисляет смесь **IV** и **V** в 16-метилен-Δ^4-андростенол-17β-3-он (**VI**) (16-метилентестостерон). Был исследован также другой путь к **VI**: восстановление **II** $NaBH_4$ до 16-метилен-Δ^5-андростендиола-3β, 17β (**VII**) и окисление **VII** по Оппенауэру, но при этом получается не **VI**, а **III**. Суспензию 25 *г* **I** в 1 *л* воды перегоняют с паром до тех пор, пока дистиллат), не перестанет быть щел., суспензию охлаждают до 0°, получают **II**, выход 93%, т. пл. 183—184° (из ацетона), [α] *D* — 56°. От р-ра 42,4 *г* **II** в 1500 *мл* толуола в 150 *мл* циклогексанона отгон. 100 *мл* р-теля, при кипении добавл. р-р 40 *г* Al(*изо*-C_3H_7O)$_3$ в 200 *мл* толуола в течение 10 мин., кипятят 30 мин., отгоняют летучие в-ва с паром, остаток хроматограф., вымывают C_6H_6, получают **III**, выход 18,5%, т. пл. 195—161° (из ацетона-эф.), [α] *D* + 110°. К холодному р-ру 5,14 *г* **III** в 600 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 5 *г* $NaBH_4$ в 15 *мл* воды, смесь оставляют на 16 час. при 20°, после обычной обработки получают 5,12 *г* смеси **IV** и **V**. Р-р смеси **IV** и **V** в 500 *мл* $CHCl_3$ встряхивают 8 час. при 20° с 50 *г* MnO_2, $CHCl_3$ удаляют, остаток хроматографируют, вымывают смесью C_6H_6 и эфира, получают **VI**, выход 39%, т. пл. 187—188° (из ацетона), [α] *D* — 15°; ацетат, т. пл. 148—150° (из ацетона-гексана), [α] *D* — 4°. Из 2 *г* **II** и 2 *г* $NaBH_4$ в 300 *мл* CH_3OH и 6 *мл* воды получают (аналогично смеси **IV** и **V**) **VII**, выход 71,5%, т. пл. 195—196° (из ацетона), [α]*D* — 136°; диацетат, т. пл. 189—191)° (из ацетона). 10 *г* **II** в 500 *мл* спирта гидрируют над 2 *г* 5%-ного Pd/C (23°, 586 *мм*), получают 7,1 *г* 16 ξ-метил-Δ^5-андростенол-3β-она-17 (**VIII**), т. пл. 174—175° (из эф.-гексана), [α] *D* + 2°. Ацетат **II** гидрируют над Pd/C (см. выше), получают ацетат **VIII**, выход 88%, т. пл. 143—145°. Последний кипятят 2 часа с K_2CO_3 в среде 90%-ного водн. CH_3OH, получают **VIII**, выход 75%. Смесь 7 *г* **VIII**, 6 *г* Al(*изо*-C_3H_7O)$_3$, 600 *мл* толуола и 50 *мл* циклогексанона кипятят 90 мин., обрабатывают, как описано выше, получают 16ξ-метил-Δ^4-андростендион-3,17 (**IX**), выход 82%, т. пл. 178—179° (из ацетона-гексана), [α] *D* + 175°. Из 5,7 *г* **IX** и 4 *г* $NaBH_4$ в 300 *мл* CH_3OH и 20 *мл* воды получают (аналогично смеси **IV** и **V**) смесь соответствующих диолов. Р-р этих диолов в 400 *мл* $CHCl_3$ встряхивают 16 час. при 20° с 50 *г* MnO_2, осадок промывают горячим $CHCl_3$ и отбрасывают, из $CHCl_3$ получают 16 ξ-метил-Δ^4-андростенол-17ξ-он-3 (**X**), выход 66%, т. пл. 182—183° (из ацетона); [α] *D* + 106°. Приведены данные УФ-спектров для **II**, **III**, **VI**, **IX** и **X** и ИК-спектров для **II**, **III**, **VI**, **VII**, **X**.

Г. Ш.

54552. Конформация терпенов. II. Пинокамфеолы и пинокарвеолы. Бос (Conformation of terpenes, II. Pinocampheols and pinocarveols. Bose Ajay Kumar), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1003—1009 (англ.)

На основании конформационного анализа и литературных данных о р-циях гидрирования, дегидратации, изомеризации, а также сравнением скоростей этерифи-

кации и омыления автор выводит пространственное строение для следующих пинокамфеолов и пинокарвеолов: пинокамфон, $R' = CH_3$ (*Э*), $R'' = O$; изопинокамфон, $R' = CH_3$ (*П*), $R'' = O$; пинокамфеол, $R' = CH_3$ (*Э*), $R'' = OH$(*Э*); неопинокамфеол, $R' = CH_3$ (*Э*), $R'' = OH$ (*П*); *транс*-пинокарвеол, $R' = CH_2$, $R'' = OH$(*Э*); *цис*-пинокарвеол, $R' = CH_2$, $R'' = OH$ (*П*); изопинокамфеол, $R' = CH_3$ (*П*), $R'' = OH$ (*Э*); неоизопинокамфеол, $R' = CH_3$(*П*), $R'' = OH$ (*П*). Предыдущее сообщение см. Experientia, 1952, **8**, 458. Г. С.

54553. Получение енольных эфиров пулегона и ментона. Строение метилизопулегена и метилментена. **Дюлу, Краббе, Дюпон** (Sur la préparation d'un ester d'énol de la pulégone et de la menthone. Structure du méthyl isopulégéne et du méthyl menthéne. Dulou R., Crabbé R., Dupont G.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1548—1551 (франц.)

При действии на пулегон последовательно $MgCH_3Br$ и C_6H_5COCl образуется енолбензоат пулегона (**I**), т. пл. 54°, $[\alpha]^{18}J + 45{,}6°$ (*c* 10; сп.), отличающийся по т-ре плавления и растворимости от полученного ранее (Grignard, Savard, Compt. rend., 1924, 1573). Наряду с **I**, образуется метилизопулеген (**II**), т. кип. 63—65°/12 *мм*, n^{17}_D 1,4728, d^{18}_4 0,837, $[\alpha]^{18}J + 121{,}9$ (*c* 10; сп.). Гидрирование **II** над скелетным Ni приводит к метилментену, т. кип. 65—67°/12 *мм*, n^{15}_D 1,4625, d^{15}_4 0,820, $(\alpha)^{18}J + 40{,}12°$ (*c* 10; сп.); с Pt **II** гидрируется до метилментана, т. кип. 67—68°/13 *мм*, n^{18}_D 1,4525, d^{18}_4 0,8015, $[\alpha]^{18}J + 15{,}7°$ (*c* 10; сп.). В аналогичных условиях, но со значительно меньшим выходом, из ментона образуются енолбензоат ментона (т. пл. 142—143°, $[\alpha]^{18}J + 23{,}25°$ (*c* 10; $CHCl_3$)) и метилментен (**III**), т. кип. 64—68°/14 *мм*, n^{19}_D 1,4624, d^{16}_4 0,822. Гидрирование **III** с помощью Pt приводит к метилментану (т. кип. 67—68°/13 *мм*, n^{18}_D 1,4520, d^{16}_4 0,804). Судя по УФ-спектрам и спектрам комб. расс. **II** обладает структурой (**IIa**), а **III** представляет собой смесь (**IIIa**) и (**IIIб**) (9 : 1). Г. М.

54554. Продукты окисления *d*-α-пинена и *d*-лимонена. Получение и применение мононадфталевой кислоты. **Ройалс, Харелл** (Oxygenated derivatives of *d*-α-pinene and *d*-limonene. Preparation and use of monoperphtalic acid, Royals E. Earl, Harell L. L., Fr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3405—3408 (англ.)

С помощью мононадфталевой к-ты (**I**), полученной по усовершенствованной методике, проведено окисление циклогексена, *d*-лимонена (**II**) и *d*-α-пинена (**III**), приводящее во всех случаях к соответствующим окисям с выходом 64, 71 и 48% соответственно. Более низкий выход окиси *d*-α-пинена (**IV**) объясняется, повидимому, расщеплением окисного кольца под действием фталевой к-ты, находящейся в реакционной смеси; наряду с **IV** при окислении **III** образуется камфоленовый альдегид (**V**). Обработка окиси лимонена (**VI**) лед. CH_3COOH приводит к образованию небольших кол-в дигидрокарвона (**VII**) и карвенона (**VIII**). Образование **VII** авторы объясняют либо кислотной изомеризацией **VI** (схема А), либо первоначальным образованием оксиацетата (**IX**), который при перегонке дает карвеол (**X**), изомеризующийся далее в **VII** (схема Б.). При действии на **VI** лед. CH_3COOH, содержащей 1% H_2SO_4, образуются *n*-цимол (**XI**), **VII** и **VIII**. Поскольку **IX** в этом случае выделить не удалось, авторы считают, что изомеризация **VI** идет быстрее, чем раскрытие окисного кольца. Обработка **VI** лед. CH_3COOH в присутствии CH_3COONa приводит к моноацетату Δ^8-*n*-ментендиола-1,2 (**XII**), который, повидимому, является 2-ацетокси-1-оксисоединением, что подтверждается образованием ацетата **X** (**XIII**) (наряду с **XI** и **VII**) при дегидратации **XII** с помощью H_3BO_3. Дегидратация **XII** с помощью *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ приводит к **XI** и **VIII**. Нагревание **VI** до 415—430° не сопровождается изомеризацией. Изомеризация **VI** над Al_2O_3 при 310—325° приводит к смеси **XI**, **VII** и **VIII**. Кипячение **VI** с $ZnCl_2$ в C_6H_6 приводит к **VII**. Действие на **IV** лед. CH_3COOH в присутствии CH_3COONa или без него приводит к **V**; в обоих случаях образуется также вышекипящая фракция, представляющая, вероятно, соответствующий оксиацетат (**XIV**). Проведено гидроксилирование **II** и **III** с помощью H_2O_2 в присутствии WO_3. **II** образует при этом сложную смесь продуктов (диолы, триолы, тетролы), из которой удалось выделить **XII**. Аналогично **III** дает смесь в-в, из которой удалось выделить пиногликоль (**XV**). Дегидратация **XII** с помощью щавелевой к-ты приводит к **XI** и **VIII**, а дегидратация с помощью J_2 сопровождается осмолением. 150 *г* тонко измельченного фталевого ангидрида, 250 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 1 *л* эфира перемешивают 24 часа, отделяют водн. слой, экстрагируют его эфиром, объединенный эфирный р-р промывают 40%-ным р-ром $(NH_4)_2SO_4$ и высушивают, выход **I**, считая на фталевый ангидрид, 65%. 30,4 *г* **VI** прибавляют за 10 мин. при 16° к 10 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 1,04 *г* конц. H_2SO_4, выдерживают смесь 7,5 часа при 20°. Фракционированием продукта р-ции на колонке выделяют **XI**, **VII** и **VIII** с выходом 10, 16 и 35% соответственно. 22,4 *г* **VI** обрабатывают 4,5 часа 60,84 *г* лед. CH_3COOH при 10—12°, отгоняют при 15—25 *мм* CH_3COOH, а остаток фракционируют на колонке, выделяют 5,5 *г* неизмененной **VI** и 4,1 *г* смеси **VII** и **VIII**. 60,8 *г* **VI** прибавляют по каплям при перемешивании к 307 *г* лед. CH_3COOH и 32,8 *г* CH_3COONa, выдерживают 5 час. при 36° и 32 часа при 20°; после обработки перегонкой выделяют **IX**, выход 82%, т. кип. 108—120°/1 *мм*. 48 *г* **IX** и 14 *г* H_3BO_3 в 250 *мл* C_6H_6 кипятят 3,25 часа с водоотделителем, отгоняют C_6H_6, остаток перегоняют в вакууме, а затем фракционируют на колонке, при этом выделяют **XI**, **VII** и **XIII** с выходом 19, 21 и 16% соответственно. Р-р 2,2 *г* моногидрата *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 200 *мл* C_6H_6 кипятят с водоотделителем до прекращения выделения воды, прибавляют 42,4 *г* **IX** и кипятят 49 час; при фракционировании на колонке получают **XI** (выход 31%) и **VIII** (выход 37%). 33,71 *г* **IV** пропускают по каплям при 310—325° за 1,3 часа через активированную Al_2O_3; при фракционировании продукта р-ции на колонке выделяют **XI**, **VII** и **VIII** (общий выход **VII** и **VIII** составляет 30%). Р-р 20 *г* **VI** в 110 *мл* C_6H_6 кипятят 20 час. с 0,5 *г* $ZnCl_2$, разбавляют водой, отделяют бензольный слой, отгоняют C_6H_6 и фракционированием на колонке выделяют неизмененную **VI** (выход 20%) и

VII (выход 36%). 30,4 *г* IV прибавляют при 18—22° к 100 *мл* лед. CH_3COOH, оставляют на 18 час., нейтрализуют и экстрагируют эфиром. При фракционировании на колонке выделяют V (выход 26%, т. кип. 45—48°/<1 *мм*) и вышекипящую фракцию, представляющую, вероятно, XIV. При взаимодействии IV с лед. CH_3COOH в присутствии CH_3COONa также образуется V (выход 28%) и вышекипящая фракция (т. кип. 110—125°/1 *мм*), содержащая 78% XIV. 224 *г* II в 1,2 *л* ацетона прибавляют к р-ру, полученному из 6 *г* WO_3 в 146 *мл* 30%-ной H_2O_2, кипятят 5 час., прибавляют 60 *мл* 5%-ного р-ра Na_2CO_3, оставляют на 12 час., отгоняют ацетон, остаток экстрагируют эфиром и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Выделяют неизмененный II (выход 69,8%) и фракцию с т. кип. 123—165°/10 *мм*, из которой после кипячения с водой (для удаления растворимых в воде триолов и тетролов) выделяют XII, выход 24%, т. пл. 71°, т. пл. гидрата XII 68—68,5°. Гидроксилирование III осуществляют как описано для II, но р-цию проводят при 20° в течение 52 час. Из реакционной смеси удалось выделить лишь XV, выход 3%, т. пл. 128,5—129°. Р-р 34 *г* XII в 700 *г* 5%-ной щавелевой к-ты кипятят 16,5 часа и перегонкой с паром и последующем фракционированием выделяют XI (выход 37%) и VIII (выход 26%). Л. Х.

54555. Действие тетраацетата свинца на терпены. I. Действие тетраацетата свинца на дипентен. (1). О г а т а, М а ц у б а р а (テルペンに對する四醋酸鉛の作用. 第1報. ジペンテンに對する作用. その1. 緒方美晴, 松原義治), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 10, 775—777 (япон.)

Окисление дипентена (I) ($[\alpha]^{12}D+32,4°$) посредством $(CH_3COO)_4Pb$ (II) приводит к образованию моноацетата (III) и диацетата (IV) *n*-ментен-1-диола-8,9, что подтверждено омылением III и IV до *n*-ментен-1-диола-8,9 (V), т. кип. 147—152°/9 *мм*, т. пл. 57—58,5°, $n^{25}D$ 1,5018, d_4^{25} 1,039. Структура последнего подтверждена окислением посредством II в C_6H_6 (кипячение) до формальдегида и 1-метил-4-ацетилциклогексена-1, т. кип. 70,5—61,5°, $n^{25}D$ 1,4715; d_4^{25} 0,9376; семикарбазон, т. пл. 160—160,5° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 50,5° (из CH_3OH), а также сравнением констант полученного препарата V с данными, приведенными Валлахом (Wallach, Ann., 1902, **324**, 89). Наряду с III и IV при окислении I образуются ближе не изученные ацетаты терпеновых спиртов $C_{12}H_{18}O_2$. К р-ру 150 *г* I в 2 *л* лед. CH_3COOH и 700 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 60° добавляют порциями по 15—20 *г* 760 *г* свинцового сурика, нагревают еще 3 часа, разбавляют водой, извлекают C_6H_6, фракционной разгонкой выделяют III, выход 58 *г*, т. кип. 133—134°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4795, d_4^{25}1,04335, $[\alpha]^{17}D + 33,64°$, IV, выход 12 *г*, т. кип. 178—180°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4812, d_4^{25} 1,0865. Л. Я.

54556. Действие тетраацетата свинца на терпены. II. Действие тетраацетата свинца на дипентен (2). М а ц у б а р а, О г а т а (テルペンに對する四酢酸鉛の作用. 第2報. ジペンテンに對する作用. その 2緒方美晴, 松原義治), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 861—862 (япон.)

В продолж. предыдущей работы (сообщ. I, РЖХим, 54555) разгонкой фракций ацетата терпенового спирта $C_{12}H_{18}O_2$ выделены: ацетат *n*-ментадиен-1,4 (8)-ола-9 (I), т. кип. 90—95°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4776, d_4^{25} 0,9826; омыление I дало *n*-ментадиен-1,4 (8)-ол-9 (II), т. кип. 92—95°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4949; d_4^{25} 0,9664, $[\alpha]^{12}D \pm 0°$ (*c* 6,94; CH_3OH); фенилуретан, т. пл. 142—143,5°; и ацетат *n*-ментадиен-1,8 (10)-ола-9 (III), т. кип. 108—110°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4771, d_4^{25} 0,9813; омыление III дало *n*-ментадиен-1,8 (10)-ол-9 (IV), т. кип. 117—119°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4977, d_4^{25} 0,9652, $[\alpha]^{12}D+ 49,73°$ (*c* 4,77; CH_3OH); тетрабромид, т. пл. 144,5°. II и IV образуются при дегидратации моноацетата *n*-ментен-1-диола-8,9 (см. сообщение I) посредством $KHSO_4$ (140°, 10 час.). Л. Я.

54557. Синтез цинеола. 1. Побочные продукты при синтезе термингидрата из α-пинена. М а ц у б а р а, И с и г у р и, В а к а б а я с и (シネオール合成に關する研究. 第1報. α-ピネンより抱水テルピン製造時の副生物につい. て松原義治, 石栗宣男, 若林昭二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 10, 794—796 (япон.)

Фракционной разгонкой реакционной смеси, полученной при синтезе терпингидрата перемешиванием (20°, 60 час.) 750 *г* α-пинена ($[\alpha]^{26}D — 37,1°$ с 3-кратным кол-вом 35%-ной H_2SO_4 и 2% (по отношению к H_2SO_4) изоамилового спирта, выделены и идентифицированы характерными производными следующие побочные продукты: циреол, дипентен, *n*-цимол, α-терпинен, *dl*-α-терпинеол, борнеол, $[\alpha]^{21}D + 6,09°$ (*c* 1,3; хлф.), изоборнеол, *dl*-β-фенхиловый спирт. Л. Я.

54558. Дополнительное изучение *транс*-π-оксокамфоры II. Образование надкислот. Й о с и д а (trans-π-Okocamphor の研究補遺. 第 2 報. peracid の生成. 吉田正久), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 7, 748—750 (япон.; рез. англ.).

В продолжение прошлой работы (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 34559) изучена способность к образованию надкислот у различных альдегидов при окислении воздухом (0,03 моля альдегида, 50 *мл* воды, ~20°, 24 часа). Жирные альдегиды (за исключением формальдегида), алициклич. и жирно-ароматич. альдегиды дают в этих условиях надкислоты (определены иодометрич. путем). Легкость образования надкислот повышается в ряду: додеканаль, гептаналь, оксицитронеллаль, фенилацетальдегид, периллoвый альдегид, 2-амилнонен-2-аль-1, цитраль, коричный альдегид, хлораль, ацетальдегид, *транс*-π-оксокамфора (I), α-амилкоричный альдегид, цитронеллаль. Ароматич. и гетероциклич. альдегиды (бензальдегид, анизальдегид, ванилин, протокатеховый альдегид, гелиотропин, фурфурол) и 10-оксокамфора не дают надкислот в этих условиях. В особенности легко надкислота образуется при освещении р-ра I, что способствует возникновению свободного радикала $RCH{=}O \xrightarrow{h\nu} R\dot{C}{=}O$ и цепной р-ции по схеме: $R\dot{C}{=}O \xrightarrow{O_2} RCO{-}O{-}\dot{O} \xrightarrow{RCHO} RCO{-}OOH + R\dot{C}{=}O$. Надкислоту, образующуюся при окислении I, не удалось выделить в свободном виде, однако образование ее подтверждено выделением Cl_2 при добавке NaCl в реакционную смесь в процессе окисления и другими характерными р-циями. Надбензойная к-та, надуксусная к-та и надкислота, полученная окислением изокетопиновой к-ты посредством H_2O_2 в CH_3COOH, также выделяют Cl_2 из р-ров NaCl. В ходе р-ции окисления I возникающая надкислота постепенно превращается в изокетопиновую к-ту по схеме: $RCO{\cdot}OOH + I \rightarrow 2RCOOH$. Л. Я.

54559. Дополнительное изучение *транс*-π-оксокамфоры. III. Ингибиторы окисления *транс*-π-оксокамфоры. Й о с и д а (trans-π-Okocamphor の研究補遺. 第 3 報. trans-π-Okocamphor の酸化阻止劑. 吉田正久), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1022—1025 (япон.; рез. англ.)

Тетралин и декалин не влияют на способность *транс*-π-оксокамфоры (I) к образованию надкислоты (II) и изокетопиновой к-ты (III) при окислении I воздухом (см. пред. реф.). Гидрохинон, фенол, анизол и салициловая к-та в конц-ии до $1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* являются слабыми ингибиторами р-ции образования II. Хинон в конц-ии до 10^{-5} *моль/л* повышает выход II,

но не влияет на выход **III**. KCNS и KJ в конц-ии до 10^{-4} *моль/л* действуют как сильные ингибиторы р-ции окисления **I** в **II**. Механизм действия KCNS и KJ связан с обрывом цепной р-ции вследствие разложения **I** за счет окисления KCNS до ионов CN^-, SO_4^{--} или KJ до J_2. Влияние KCNS связано с наличием атома S, что подтверждено аналогичным ингибирующим эффектом тиомочевины, тиосемикарбазида, в то время как KCN, KCNO, мочевина и семикарбазид неактивны как ингибиторы. Ингибирующим действием обладают также KBr и KCl (последний оказывает очень слабое действие). Введение в реакционную смесь 2 молей π-оксокамфоры, 0,4 моля *п*-оксикамфоры или 10-оксикамфоры, 0,3 моля *п*-оксокамфоры или 10-оксокамфоры на 1 моль **I** снижает выход **II**. Камфора не влияет на процесс окисления **I**. *о*-Оксокамфора является катализатором процесса окисления **I**. Л. Я.

54560. Стереохимия циклизации полиенов. Сторк, Бергсталер (The stereochemistry of polyene cyclization. Stork Gilbert, Burgsthaler A. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5068—5077 (англ.)

Циклизация фарнезиловой к-ты (**I**) (полученной из фарнезаля (**II**)) под влиянием $HCOOH$-H_2SO_4 при 5° приводит к смеси изомерных β-моноциклофарнезиловых к-т (**III**) и (**IV**), идентичных с дигидро-β-ионилиденуксусными к-тами, полученными из дигидро-β-ионона (**V**). При каталич. гидрировании **III** и **IV** дают одну и ту же дегидрокислоту (**VI**). Авторы считают, что **III**, являющийся основным продуктом циклизации **I**, обладает более устойчивой H/CH_3-*транс*-конфигурацией. Циклизация **III** в присутствии BF_3 приводит к бициклофарнезиловой к-те (**VII**), в то время как при действии на **III** $HCOOH$-H_2SO_4 образуется α,β-непредельный изомер **VII** (**VIII**). Под влиянием того же реагента **IV** не циклизуется даже при 70°; при более жестких условиях **IV** дает стереоизомер **VII** (**IX**), образующийся также при изомеризации метилового эфира **VII** в щел. среде. При обработке $SOCl_2$ и гидролизе образующегося хлорангидрида **VII** переходит в **VIII**. Поскольку **VII**, **VIII** и **IX** неидентичны с *транс*-кислотой, полученной ранее из амбреина, они являются производными *цис*-декалина. Конфигурация **VII** и **IX** подтверждается тем, что **VII** при гидрировании дает лишь один изомер (**X**), в то время как **VIII** превращается в смесь дигидрокислот. Циклизация **I** с BF_3 приводит в основном к **VII** и не проходит через стадию образования моноциклич. к-т **III** и **IV**, так как последние циклизуются труднее, чем **I**. Фарнезилуксусная к-та (**XI**) лактонизируется под влиянием $SnCl_4$, $SnBr_4$ или $HCOOH$ в смесь *dl*-амбреинолида (**XII**) и его изомера с *цис*-конфигурацией колец A/B, выделенного в виде анилида (**XIII**). **XII** образуется также при циклизации α- и β-моноциклофарнезилуксусной к-ты (**XIV**, **XV**). При обработке **XIV** $SnCl_4$, наряду с **XII**, образуется также *dl*-*изо*-амбреинолид (10 β-эпимер **XII**) (**XVI**). При применении $SnBr_4$ **XVI** является главным продуктом р-ции. Обработка **XII** или **XVI** H_2SO_4 в CH_3OH приводит к одной и той же непредельной к-те (**XVII**), откуда следует, что **XVI** отличается от **XII** только конфигурацией лактонового кольца. На основании полученных данных авторы приходят к выводу, что одностадийная циклизация (не протекающая через карбониевый ион) приводит в случае ациклич. триенов к производным *транс*-декалина, а в случае моноциклич. диенов — к производным *цис*-декалина. Факт образования в кислой среде соединений **VII** и **IX** с одной стороны, и **XVII**, с другой стороны, показывает, что правило о наибольшей устойчивости Δ^1-окталиновой системы в ряду *транс*-соединений и Δ^2-окталиновой системы в *цис*-ряду может не соблюдаться в случае замещ. окталинов. **I** получают из **II** по ранее описанному методу (Caliezi A., Schinz H., Helv. chim. acta, 1949, **32**, 2566), т. кип. 158—162°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4955; бензилтиурониевая соль **I**, т. пл. 132—133°. К р-ру 30 *г* оксиэфира (**XVIII**), полученного из гераниола (**XIX**) в C_6H_6-пиридине (1 : 2) добавляют при 20° 20 *г* $POCl_3$ в 20 *мл* C_6H_6, нагревают смесь 20 мин. до 60—65°, продукт р-ции подвергают гидролизу (5%-ный р-р NaOH в спирте, 20°,

I R=C(CH_3)=$CHCO_2H$; **II** R=C(CH_3)–CHCHO; **III** R=C(CH_3)=CH(CO_2H); **IV** R=C(CH_3)=C(H)CO_2H; **VI** R=CH(CH_3)CH_2CO_2H; **VII** R=CO_2H, R′=H; **VIII** R=H; **IX** R=H, R′=CO_2H; **XV** R=C(CH_3)=$CHCH_2CH_2CO_2H$; **XX** R=C(OH)(CH_3)$CO_2C_2H_5$; **XVIII** R=C(OH)(CH_3)$CH_2CO_2C_2H_5$; **XXII** R=OH.

12 час.) и выделяют неочищ. **I** с выходом 17%, считая на **XIX**. К р-ру эфирата BF_3 (20 *г*) в 150 *мл* C_6H_6 добавляют 20 *г* гераниевой к-ты в 25 *мл* C_6H_6 (15 мин.), нагревают смесь 30 мин. до 50° и после обычной обработки получают α-циклогераниевую к-ту, выход 95%, т. кип. 170—180° (т-ра бани)/20 *мм*, т. пл. 105—107° (из петр. эф.). Р-р 15 *мл* эфирата BF_3 и 20 *г* **I** (из **II**) в C_6H_6 выдерживают 12 час. при 4—5° и после обработки выделяют **III**, выход 13%, т. пл. 115—117°; бензилтиурониевая соль, т. пл. 134,5—135° (из ацетона-сп.). Из маточных р-ров получают бензилтиурониевую соль **IV**, т. пл. 158,5—159,5° (из сп.), дающую при омылении (разб. HCl) **IV**, т. кип. 152—156° (т-ра бани)/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4935. В условиях дегидратации **XVIII** из оксиэфира (**XX**) синтезируют смесь **III** и **IV** с выходом 70—75%. Гидрирование **III** или **IV** с $Pd/SrCO_3$ в спирте приводит к **VI**; бензилтиурониевая соль, т. пл. 159—159,5°. К р-ру 10 *мл* эфирата BF_3 в 40 *мл* C_6H_6 добавляют 1 *г* **III** в 10 *мл* C_6H_6, смесь выдерживают 6 час. при 40° и выделяют **VII**, выход 41%, т. пл. 130—131° (из C_6H_6-петр. эф.). При циклизации 2 *г* **III** 98—100%-ной HCOOH (25 *мл*) в присутствии 0,2 *мл* конц. H_2SO_4 (55°, 6 час.) получают оксикислоту (**XXI**), выход 0,15 *г*, т. пл. 206—208° (из сп.-C_6H_6). В тех же условиях **IV** дает **IX**, выход 5,8%, т. пл. 137—138° (из петр. эф. в присутствии C_6H_6). Восстановлением метилового эфира **IV** $LiAlH_4$ синтезируют соответствующий диол; аллофанат, т. пл. 191—192°. При гидролизе метилового эфира **VII** (**VIIa**) (10%-ный р-р KOH в спирте, 150—160°, 24 часа), получают **IX** с выходом 45%. Гидрирование **VII** с PtO_2 в

CH_3COOH приводит к **X**, выход 85%, т. пл. 164—165°. При циклизации с BF_3 при 30—40° и затем 12 час. при 20° **I** дает **VII**, выход 15—35% (в зависимости от чистоты **I**, оптимальная т-ра циклизации 35°) и **IX**, выход 2—5%. При циклизации **I** в других условиях получены следующие результаты (указаны катализатор, т-ра в °С, время, выход **VII** в %): $ZnCl_2$-CH_3COOH, 10—35, 2 часа, 3,2; H_2SO_4-CH_3COOH (3 : 2), 5—25, 20 мин., $<0,5$; BF_3 (газ)-C_6H_6, 55, 1 час, 4,0; $SnCl_4$-C_6H_6, 40 затем 25, 12 час., 2,5. Р-р 1,6 *г* BF_3 в 10 *мл* CH_3COOH добавляют к 2,5 *г* **VIIa** в 15 *мл* CH_3COOH, выдерживают смесь 12 час. при 20° и выделяют дибромпроизводное **VIIa** (**VIIб**), выход 49,5%, т. пл. 113—114° (из водн. CH_3OH). Попытки дегидробромировать **VIIб** действием *трет*-C_4H_9OK были безуспешны. Смесь **VIIa** и избытка мононадфталевой к-ты в эфире выдерживают 3 дня при 0°. Продукт р-ции гидролизуют нагреванием с 13%-ным спирт. р-ром KOH в запаянной ампуле при 160° и получают оксикислоту **XXII** (?), выход 0,4 *г*, т. пл. 202—203° (из сп.-C_6H_6). Циклизация геранилуксусной к-ты в условиях, описанных ранее для циклизации **I** (см. ссылку выше), приводит к бициклич. лактону (**XXIII**), выход 25%, т. кип. 112°/0,5 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4808, не гидрируется с PtO_2 и не окисляется $C_6H_5CO_3H$. В тех же условиях **XI** дает продукт, превращенный при обработке $(COCl)_2$ и затем $C_6H_5NH_2$ в **XIII**, т. пл 169—170° (из CH_3OH). 10 *г* **XI** циклизуют с 65 *мл* 98—100%-ной HCOOH (100°, 20 мин.), из нейтр. продуктов р-ции выделяют **XII**, выход 155 *мг*, т. пл. 135—137° (из C_6H_6-петр. эф.). При циклизации 20 *г* **XI** нагреванием (35—40°, 2 часа) с 35 *г* $SnCl_4$ в 200 *мл* смеси C_6H_6 с петр. эфиром (3 : 1) получают 650 *г* **XII**. При действии $SnBr_4$ (25°, 12 час) 5 *г* **XI** дают 145 *мг* **XII**. Попытки циклизации **XI** действием 85%-ной H_3PO_4, 66%-ной H_2SO_4, $AlBr_3$ в C_6H_6 при —20 и +50° дали неудовлетворительные результаты. 1 *г* **XII** обрабатывают H_2SO_4 в CH_3OH в присутствии нескольких капель пиридина, продукт р-ции гидролизуют и получают **XVII**, выход 30%, т. пл. 139—140° (из C_6H_6-петр эф.); анилид, т. пл. 130,5—132° (из CH_3OH). К р-ру 1,5 моля $HC{\equiv}CNa$ в 1 *л* жидкого NH_3 добавляют р-р 52,5 *г* **V** в 400 *мл* эфира. После обычной обработки и отделения непрореагировавшего **V** в виде семикарбазона получают этинилдигидро-β-ионол, выход 58%, т. кип. 106—108°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4876, превращенный селективным гидрированием с 2%-ным $Pd/CaCO_3$ в пиридине в соответствующий винилкарбинол (**XXIV**), выход 98%, т. кип. 105—107°/0,5 *мм*, $n^{26}D$ 1,4897. К р-ру 40 *г* **XXIV** в 250 *мл* петр. эфира, содержащего 2 *мл* пиридина, добавляют при 0° в атмосфере N_2 19,5 *г* PBr_3 в 50 *мл* петр. эфира, смесь выдерживают 12 час. при 20° и продукт р-ции (50 *г*) обрабатывают (20°, 2 дня) Na-малоновым эфиром (из 32 *г* малонового эфира и 4,8 *г* NaH) в смеси C_6H_6-диметилформамид (3 : 1), нейтр. продукт р-ции гидролизуют (20% водн. NaOH, 100°, 10 час.) и декарбоксилируют перегонкой, получают **XV**, выход 69,5%, т. кип. 150—155°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4953; бензилтиурониевая соль, т. пл. 144—145° (из сп.). Дигидро-α-ионон превращают действием $CH{\equiv}CLi$ в этинилдигидро-α-ионол, выход 68%, т. кип. 101—103°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4875, образующий при селективном гидрировании винилдигидро-α-ионол (**XXV**), выход 95%, т. кип. 100—102°/0,3 *мм*, $n^{26}D$ 1,4872. Из последнего бромированием, конденсацией бромида с Na-малоновом эфиром и последующим гидролизом и декарбоксилированием синтезируют **XIV**, выход 72%, считая на **XXV**, т. кип. 150—155°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4950, ИК-спектр 12,2 μ (в CS_2) (в отличие от **XV**); бензилтиурониевая соль, т. пл. 144—145°, не дает депрессию т-р плавления с соответствующей солью **XV**. 25 *г* **XV** циклизуются с 65 *мл* 90—100%-ной HCOOH (100°, 20 мин.) до **XII**, выход 490 *мг*. Из 9,0 *г* **XV** циклизацией с 15 *г* $SnCl_4$ в смеси C_6H_6 с петр. эфиром (3 : 1) при 35—40° получают 180 *мг* **XII**. При применении $SnBr_4$ образуются лишь следы **XII**. 7,5 *г* **XIV** циклизуют с 15 *г* $SnBr_4$ в смеси C_6H_6 с петр. эфиром (3 : 1) до **XVI**, выход 540 *мг*, т. пл. 103—104° (из C_6H_6-петр. эф.). Л. Б.

54561. О структуре D-лонгифолена. Танака (d-ロンジフオーレンの分子構造について，田中順太郎)，日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 872 (япон.)

При окислении D-лонгифолена (**I**) посредством CrO_3 в CH_3COOH, а также при озонировании **I** в CCl_4, помимо кетона, $C_{12}H_{18}O$, т. пл. 49—50° (дает 2,4-динитрофенилгидразон, не реагирует с основанием Шиффа) образуется ацетон. На основании этого **I** придается структура семициклич. производного типа $>C=C(CH_3)_2$ и отвергается структура типа $>C(CH_3)CH=CH_2$, принятая Саймонсеном (Simonsen J., J. Chem. Soc., 1934, 118). Л. Я.

54562. Продукты реакции абиетиновой кислоты с окисью пропилена и окисью этилена. Хуан Цин-юнь, Кисида, Имото (アビエチン酸とプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドとの反應生成物について．黄慶雲，岸田利郎，井本稔)， 工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 10, 807—809 (япон.)

Абиетиновая к-та (**I**) реагирует с окисью этилена (**II**) или окисью пропилена (**III**) в присутствии каталитич. кол-в KOH при 120—150° в течение 6—11 час. при этом образуется полиэтиленовый (**IV**) или полипропиленовый (**V**) эфир. **I**. При изменении молярных соотношений **I** : **II** от 1 : 5 до 1 : 30 *n* изменяется от 4 до 16. В случае **I** и **III** изменение молярных отношений **I** : **III** от 1 : 7 до 1 : 30 приводит к одному и тому же продукту с *n*-4—5. Определено поверхностное натяжение водн. р-ров **IV** в кон-ции 0,01—0,5%. В случае **IV** (n=11—14) поверхностное натяжение водн. р-ров конц-ии выше 0,1% составляет 38,5 *дн/см* (при 30°); с уменьшением числа *n* поверхностное натяжение возрастает. Л. Я.

CH_3 $COO[CH(R)CH_2O]_nH$

IV = H

V = CH_3

CH_3

$CH(CH_3)_2$

54563. К изучению тритерпенов. Сообщение 186. О строении кольца *E* и конфигурации α-амирина. Мейзельс, Рюэгг, Егер, Ружичка (Zur Kenntnis der Triterpene. 186. Mitteilung. Über die Konstitution des Ringes *E* und die Konfiguration des α-Amyrins. Meisels A., Rüegg R., Jeger O., Ruzicka L.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1298—1303 (нем.; рез. англ.)

Доказано строение кольца *E* α-амирина (**I**) и рассмотрена стереохимия колец *A*, *B*, *C* и *D*. При определении строения кольца *E* решающее значение придается результатам расщепления ненасыщ. метилового эфира $C_{12}H_{20}O_2$ (**II**), получаемому из **I**. При озонировании **II** образуется монометиловый эфир кетодикарбоновой к-ты (**III**). При метилировании **III** образуется диметиловый эфир кетодикарбоновой к-ты $C_{13}H_{22}O_5$ (**IV**), который окисляется Br_2 и щелочью в трикарбоновую к-ту (**V**). При метилировании **V** образуется триметиловый эфир **V** (**Va**) $C_{13}H_{22}O_6$. Последний, таким образом, содержит две CH_3-группы кольца *E*, которые стоят при $C_{(17)}$ и $C_{(20)}$. При обработке **IV** иодной щелочью выделяется CHJ_3, следовательно третья CH_3-группа кольца *E* стоит при $C_{(19)}$. Эти данные находятся в противоречии с ф-лой (**VI**), предложенной ранее (РЖХим, 1956, 932), так как тогда при расщеплении должен образоваться триметиловый эфир $C_{11}H_{18}O_6$, а не **V**, и не возможно выделение CHJ_3. При определении стереохимии C_9 и C_{14} авторы исходят из

сравнения различных р-ций, затрачивающих эти атомы, и из сравнения различий в молекулярном вращении у продуктов этих р-ций. Так, ранее 3β-ацетокси-12-кетоурсан (**VII**) был превращен в 3β-ацетокси-12-кето-$\Delta^{9(11)}$-урсан (**VIII**). Авторы восстановили **VIII** с помощью Li в жидком NH_3 в **VIII** и этим подтвердили, что Н-атом при C_9 находится в *транс*-положении по

IV R=CH_3CO, Va R=$COOCH_3$

отношению к CH_3-группам при C_8 и C_{10}, как и в β-амирине. Превращение филлантола в **I** доказывает α-конфигурацию CH_3-группы при C_{14}. Однако конфигурация С-атомов 17, 18, 19 и 20 в **I** до сих пор точно не определена. В р-р 2 *г* **II** в 30 *мл* CCl_4 пропускают (—10°, 33 мин.) 2%-ный озон, удаляют CCl_4 в вакууме, остаток кипятят 90 мин. с 50 *мл* воды и после охлаждения окисляют 650 *мг* $KMnO_4$ (20°, 2 часа). Получают 1,42 *г* кислой фракции и 500 *мг* нейтр. Кислую фракцию обрабатывают CH_2N_2 и получают 960 *мг* эфирной смеси, из которой обработкой реактивом Жирара выделяют кетонную фракцию (680 *мг*). При этерификации последней с помощью CH_2N_2 и перегонки получен **IV**, т. кип. 110—115° (т. бани)/0,05 *мм*, $[\alpha]_D + 2°$ (*c* 1,69). Смесь 660 *мг* **IV**, 12 *мл* 2%-ной NaOH и 1,85 *г* Br_2 перемешивают (20°, 24 часа), получают 500 *мг* **V**, а из нее **Va**, т. кип. 110—114° (т. бани)/0,03 *мм*, $[\alpha]_D - 1,5°$ (*c* 0,81). К р-ру 220 *мг* **IV** в 14 *мл* 2%-ной NaOH прибавляют р-р 5 *г* иода, 3 *г* KJ в 10 *мл* воды, после обычной обработки получают 100 *мг* CHJ_3, т. пл. 118—119°. Восстанавливают 600 *мг* **VIII** в 25 *мл* тетрагидрофурана с помощью 150 *мг* Li в 250 *мл* NH_3 при —50° и получают (после ацетилирования и хроматографирования) **VII**, выход 168 *мг*, т. пл. 288—288,5°, $[\alpha]_D + 9°$ (*c* 1,2). Сообщение 185 см. РЖХим, 1956, 47075. С. А.

54564. Синтезы и антибактериальная активность некоторых основных производных желчных кислот. Хилтон, Джонс, Уэствуд (**The synthesis and antibacterial activity of some basic derivatives of the bile acids. Hilton Marjorie L., Jones A. S., Westwood J. R. B.**), **J. Chem. Soc.**, 1955, Oct. 3449—3453 (англ.)

Получены две группы основных производных желчных к-т (**I**), определена их антибактериальная активность (против *Staphylococcus aureus* и *Aerobacter aerogenes*), а также связь между ней и поверхностным натяжением этих соединений. Первая группа в-в — хлоргидраты N-β-аминоэтиламидов **I** (**II**) получена путем нагревания метиловых эфиров **I** с гидратом этилендиамина (**III**), вторая — хлоргидраты алкильных эфиров 3-амино-7α, 12α-диоксихолановой к-ты (**IV**) — этерификацией 3-амино-7α, 12α-диоксихолановой к-ты (**V**) соответствующим спиртом. Кипятят 0,5 *г* метилового эфира холевой к-ты с 10 *мл* **III** 3 часа, охлажд. р-р выливают в воду, подщелачивают 5 н. NaOH, выпавшее основание отделяют и переводят в хлоргидрат действием 5 н. HCl на суспензию основания в ацетоне, получают 0,1 *г* хлоргидрата N-β-аминоэтиламида холевой к-ты, т. пл. 275° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{18}D + 37,6°$ (*c* 0,94; H_2O). Аналогично получены: хлоргидрат N-β-аминоэтиламида литохолевой к-ты, т. пл. 193—195° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{19}D + 16°$ (*c* 1,0; в сп.), дихлоргидрат **V**-N-β-аминоэтиламида, т. пл. 260° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D + 44°$ (*c* 1,0; H_2O). Кипятят метиловый эфир дезоксихолевой к-ты и **III** 3 часа; избыток реагента удаляют в вакууме, остаток растворяют в $CHCl_3$ и в полученный р-р при 0° пропускают сухой HCl, р-ритель удаляют, остаток кристаллизуют из водн. ацетона, получают хлоргидрат N-β-аминоэтиламида дезоксихолевой к-ты, т. пл. 177—178°, $[\alpha]^{20}D + 34,6°$ (*c* 1,04; H_2O). Аналогично получают хлоргидрат N-β-аминоэтиламида апохолевой к-ты, т. пл. 145°, $[\alpha]^{20}D + 26°$ (*c* 1,0; H_2O). Нагревают на паровой бане **V** с метиловым спиртом, содержащим 20% сухого HCl (или с смесью 8% 10 н. HCl), р-ритель испаряют, остаток кристаллизуют из спирта-ацетона, получают хлоргидрат метилового эфира **V**, т. разл. 250°. Аналогично получены эфиры **IV**: этиловый, т. пл. 260—270°, *н*-пропиловый (с 1 мол. H_2O), т. пл. 235°; *н*-бутиловый (H_2O), т. пл. 250°; *н*-пентиловый (H_2O), т. пл. 250°; *н*-гексиловый (H_2O), т. пл. 260°, *н*-октиловый (H_2O), т. пл. 270°, изопропиловый, т. пл. 270°; изобутиловый, т. пл. 235°; 3-метилбутиловый (H_2O), т. пл. 260—270°; 4-метилпентиловый, т. пл. 250°; 2-этилгексиловый (H_2O), т. пл. 250°. Для **II** не обнаружено связи между физиологич. и поверхностной активностью, в случае **IV** наблюдается параллелизм между бактериостатич. активностью и способностью понижать поверхностное натяжение. По мнению авторов, в данном случае может иметь место простое совпадение влияния структуры на активность этих двух родов. Приведена таблица результатов определения бактериостатич. и поверхностной активности полученных соединений. Э. М.

54565. Окисление производных 7-кетохолановой кислоты диокисью селена. II. Сасаки (**The selenium dioxide oxidation of 7-ketocholanic acid derivatives. II. Sasaki Kanzo**), Hiroshima J. Med. Sci., 1954, **3**, № 1, 43—48 (англ.)

В предыдущем сообщении (см. РЖХим, 1955, 49020) было показано, что при окислении этилового эфира диацетата 7-кето-3, 12-диоксихолановой к-ты образуется три соединения. Для двух из них теперь доказано строение этилового эфира диацетата 6,7-дикето-3,12-диоксихолановой к-ты (**I**), т. пл. 180°, и этилового эфира ацетата 6,7-дикето-12-окси-Δ^3-холеновой к-ты (**II**), т. пл. 253°. Омыление 0,1 *г* **I** с помощью K_2CO_3 в водн. CH_3OH (70°, 1,5 часа) привело к диацетату 6,7-дикето-3, 12-диоксихолановой к-ты (**III**), т. пл. 199—202° (из этилацетата), идентичной с в-вом, полученным при

I, III, V II, VI, VII IV

I R'=H, R''=C_2H_5; II R'=H, R''=C_2H_5; III R'=R''=H;
V R'=CH_3CO, R''=C_2H_5; VI R'=R''=H; VII R'=CH_3CO; R''=C_2H_5

омылении этилового эфира 3,12-диацетокси 6 бром-7-кетохолановой к-ты (**IV**). При ацетилировании 50 *мг* **I** $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (12 час, 20°) получен ацетат енола **I** (**V**), т. пл. 181—183° (из CH_3OH), в диоксане.

0,5 г V при омылении спирт. р-ром HCl (12 час., 20°) дали III т. пл. 199°. Путем обработки 0,5 г V водно-метанольным K_2CO_3 (12 час., 20°, 1 час, 100°), этерификации спирт. р-ром HCl (12 час., 20°) и хроматографирования получен II, т. пл. 150°. Когда же 1 г V омыляли водно-метанольным р-ром K_2CO_3 (12 час., 20°) образовался ацетат 6,7-дикето-12-окси-Δ^3-холеновой к-ты (VI), т. пл. 161,5—163° (из сп.). Ацетилирование 50 мг II $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (12 час., 20°) и хроматографирование привели к жидкому 6-ацетату енола II (VII), $\lambda_{макс}$ 281 $m\mu$ (lg ε 4,06) в диоксане. Приведены кривые УФ-спектров полученных соединений.

А. К.

54566. 9(11)-дегидротестостерон и его эфиры. Хейл, Герр (9(11)-dehydrotestosterone and esteres. Heyl F. W., Herr M. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 2, 488—489 (англ.)

Описано получение 9(11)-дегидротестостерона (I) и $\Delta^{4,9(11)}$-андростадиендиона-3,17 (II) дегидратацией 11β-окситестостерона (III) и 11β-окси-Δ^4-андростендиона-3,17 (IV) соответственно. II получается также окислением I с CrO_3, выход при этом больше. При взаимодействии морфолина с адреностероном (V) образуется 3-(N-морфолинил)-$\Delta^{3,5}$-андростадиендион-11,17 (VI). Смесь 2,5 г III, 250 мл C_6H_6, 200 мл эфира, 100 мл конц. HCl и 100 мл воды кипятят 18 час. при сильном перемешивании, получают I, выход 77%; т. пл. 153—154°, $[\alpha]^{33}D + 89°$; пропионат, т. пл. 114°, $[\alpha]^{23}D + 63°$; бензоат, т. пл. 175—177°, $[\alpha]^{23}D + 113°$; β-циклопентилпропионат, т. пл. 96°, $[\alpha]^{23}D + 58°$. Дегидратация IV, аналогично III, приводит к II, выход 87%, т. пл. 202—204°, $[\alpha]^{23}D + 221°$. Р-р 280 мг I в 10 мл лед. CH_3COOH обрабатывают (2 часа при 20°) р-ром 0,14 г CrO_3 в 0,3 мл воды и 10 мл лед. CH_3COOH, получают II, выход 64%. Смесь 3 г V, 40 мл техн. гептана, 6,96 мл (8 экв) сухого морфолина, 40 мг n-CH_3-$C_6H_4SO_3H$ кипятят 3,5 часа при перемешивании, получают VI, т. пл. 230° (разл.), $[\alpha]D + 26°$. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ и ИК-спектров II и VI.

С. А.

54567. Реакция тетраацетата свинца с прогестероном и тестостероном. Кларк, Добринер, Мурадян, Мартини (The reaction of lead tetraacetate with progesterone and testosterone. Clarke Robert L., Dobriner Konrad, Moradian Aram, Martini Catherine M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 3, 661—664 (англ.)

При окислении прогестерона (I) 2 или 3 молями тетраацетата свинца (II) выделены ацетат 2α-оксипрогестерона (III), диацетат 2α, 21-диоксипрогестерона (IV) и ацетат (V) $\Delta^{1,4}$-прегнадиенол-21-диона-3,20 (Va). При использовании 5 молей II выделить V не удается. V также не образуется при пиролизе IV, откуда следует, что IV не является промежуточным продуктом при образовании V. Окисление ацетата тестостерона (VI) II приводит к диацетату 2α-окситестостерона (VII), диацетату 2β-окситестостерона (VIII) и ацетату $\Delta^{1,4}$-андростадиенол-17β-она-3 (IX). IV получен также при взаимодействии II с ацетатом дезоксикортикостерона (X). При гидрировании IV дает ацетат аллопрегнанол-21-диона-3,20 (XI), ацетат прегнанол-21-диона-3,20 (XII) и следы ацетата аллопрегнанол-21-она-20 (XIII), образующихся также при гидрировании X. При диенон-фенольной перегруппировке под влиянием конц. H_2SO_4 в $(CH_3CO)_2O$ V превращается в диацетат (XIV) 1-окси-4-метил-17β-оксиацетил-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриена (XV). При кипячении с CH_3COOK в CH_3COOH VIII эпимеризуется в VII. Установлено, что ацетат 6-бромтестостерона (XVI) при кипячении с K_2CO_3 в CH_3COOH превращается в VIII. К р-ру 170 г 85%-ного II в 1,8 л лед. CH_3COOH добавляют при 70° 50 г I в 200 мл лед. CH_3COOH, нагревают смесь 6 час. при 85—90°, удаляют р-ритель в вакууме, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфир. р-р (1 л) разбавляют 1 л гексана и хроматографируют смесь на силикагеле. Смесью эфира с гексаном (3 : 2) вымывают сперва III, выход 8,9%, т. пл. 198,1—199,6° (из эф. и CH_3OH), $[\alpha]^{25}D + 158°$ (1%, в хлф.) и затем смесь III и V, выход 16%, т. пл. 165—180° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D + 156°$ (0,5%, в сп.). Дальнейшим вымыванием этим же р-рителем выделяют V, выход 7,5%, т. пл. 202,6—204° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D + 125,6°$ (с 1%, в сп.). Когда эфирный экстракт, полученный при р-ции с II, перед хроматографированием упаривают до 500 мл и добавляют технич. гексан, выпадает IV, выход 2,5%, т. пл. 195—197° (из C_6H_6-эф.), $[\alpha]^{20}D + 156°$ (0,47%, в сп.). 1 г V в 20 мл абс. спирта гидрируют с 1 г 2%-ного Pd/$CaCO_3$ при 4 ат и 25°. Продукт р-ции ацетилируют (пиридин $(CH_3CO)_2O$, 25°, 20 час.) и после обработки хроматографируют (в эф.-технич. гексан; 1 : 4) на силикагеле. Смесью эфир-технич. гексан (1 : 4) вымывают XIII, выход 28 мг, т. пл. 196—199° (из ацетона), а смесью эфир-технич. гексан (35 : 65) — XII, выход 60 мг, т. пл. 148—151° (из CH_3OH). Вымыванием смесью эфир-технич. гексан (1 : 1) выделяют XI, выход 538 мг, т. пл. 197—198° (из эф.-технич. гексана). Аналогичным гидрированием X (6,6 г) получают XIII, выход 1,6%, XII, выход 12%, и XI, выход 44%. К р-ру 900 мг V в 60 мл $(CH_3CO)_2O$ добавляют смесь 60 мг конц. H_2SO_4 в 18 мл $(CH_3CO)_2O$, выдерживают 3 часа, выливают в воду, фильтруют и остаток хроматографируют (в смеси эфир-технич. гексан; 1 : 1) на силикагеле. При вымывании тем же р-рителем выделяют XIV, выход 65%, т. пл. 188,4—189,6° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D + 232°$ (1,77%, в хлф.). Гидролиз 200 мг XIV ($KHCO_3$, водн. CH_3OH, кипячение 2 часа) приводит к XV, выход 88 мг, т. пл. 215—218° (из C_6H_6-технич. гексана), $[\alpha]^{24}D + 269 \pm 10°$ (2,65%, в сп.). В тех же условиях V (1 г) дает Va, выход 25%, т. пл. 187—190° (из эф.), $[\alpha]^{25}D + 129°$ (1%, в сп.). Р-р 8 г X в 50 мл лед. CH_3COOH добавляют при 70° к 11,3 г 92%-ного II в 150 мл лед. CH_3COOH и смесь нагревают 1 час 40 мин. при 90—95°. После обработки получают V с выходом 6,5%. К р-ру 58 г 89%-ного II в 700 мл лед. CH_3COOH добавляют при 50° 35,1 г VI в 250 мл лед. CH_3COOH. Смесь нагревают 3 часа при 85—90°, упаривают до 300 мл, выливают в воду, встряхивают с эфиром и отфильтровывают VIII, выход 12%, т. пл. 201—204° (из сп.), $[\alpha]^{25}D - 65°$ (1%, в хлф.). К эфир. маточному р-ру добавляют технич. гексан и хроматографируют р-р на силикагеле. Смесями эфир-технич. гексан вымывают сперва смесь VII и VIII (А), выход 35%, т. пл. 172—198° (из эф. и сп.) и затем IX, выход 1,5%, т. пл. 152,5—155,2° (из технич. гексана-эф.), $[\alpha]^{24}D + 26$ (1%, в хлф.). 14,5 г А кипятят 29 час. с 10 г CH_3COOK в 200 мл CH_3COOH. После обработки получают VII выход 8,5%, т. пл. 210—213° (из CH_3OH). Смесь 400 мг VIII, 1 г K_2CO_3 и 15 мл лед. CH_3COOH кипятят 15 час., выливают в воду, экстрагируют эфиром и после обработки выделяют VII, выход 37%. Р-р 3 г А и 5 г $KHCO_3$ в 100 мл CH_3OH и 50 мл воды кипятят 2 часа. При охлаждении выпадает 17-ацетат 2α-окситестостерона, выход 0,9 г, т. пл. 221—226° (из CH_3OH, затем возгонка при 180° (10,4 мм) $[\alpha]^{23}D + 83°$ (1%, в хлф.). Смесь 1,5 г XVI, 3,9 г CH_3COOK и 25 мл лед. CH_3COOH кипятят 4 часа, выливают в воду, экстрагируют эфиром, при упаривании экстракта выпадает VIII, выход 21%, т. пл. 198—201,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D - 64°$ (1%, в хлф.).

Л. Б.

54568. Стероидные циклические кетали. XIV. Получение прегнандиол-5α,21-диона-3,20 и прегнан-

тетрол-5α, 11β, 17α, 21-диона-3,20. **Бернстейн, Ленхард** (Steroidal cyclic ketals. XIV. The preparation of pregnane-5α, 21-diol-3,20-dione and pregnane-5α, 11β, 17α, 21-tetrol-3,20-dione. Bernstein Seymour, Lenhard Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2233—2237 (англ.)

С целью изучения влияния 5α-OH-группы на биологич. активность кортикостероидов синтезированы прегнандиол-5α, 21-дион-3,20 (**I**) и прегнантетрол-5α, 11β, 17α, 21-дион-3,20 (**II**). 3,20-бисэтиленкеталь (**III**) дезоксикортикостерона (**IV**) при окислении надбензойной к-той дает смесь 3,20-бисэтиленкеталя 5α, 6α-оксидопрегнанол-21-диона-3,20 и соответствующей 5β, 6β-окиси, которую разделяют по растворимости на две фракции **A** и **B**. При восстановлении $LiAlH_4$ из фракции **A** получают прегнантриол-5α, 6β, 21-дион-3,20 (**V**), а из фракции **B** образуются **I**, 3,20-бисэтиленкеталь 21-ацетата прегнандиол-5α, 21-диона-3,20 (**VI**) и 3,20-бисэтиленкеталь прегнандиол-5α, 21-диона-3,20 (**VII**). 5α-OH-группа в **VI** устойчива к действию $POCl_3$ при 20°, но отщепляется при —5° в присутствии $SOCl_2$. Аналогичным путем введена 5α-OH-группа в гидрокортизон (**VIII**). При окислении 3,20-бисэтиленкеталя ацетата гидрокортизона (**IX**) надбензойной к-той образуется смесь α- и β-окиси **IX**. При действии $LiAlH_4$ на α-окись **IX** получен 3,20-бисэтиленкеталь **II** (**X**). В опытах по инволюции зобной железы **II** обладает активностью порядка активности ацетата кортизона, но в испытаниях, основанных на нарушении баланса электролитов, **I** и **II** не активны. Нагреванием (7 час.) смеси 10 *г* **III**, 75 *мл* этиленгликоля, 500 *мл* C_6H_6 и 300 *мг* n-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ нагревают 7 час., получают 6,78 *г* **IV**, т. пл. 190—193°, $[\alpha]^{23}D - 19°$ (19,3 *мг*, $\alpha_D - 0{,}18°$); 21-ацетат **IV**, т. пл. 162—164°, $[\alpha]^{24}D - 19°$ (19,3 *мг*, $\alpha_D - 18°$), $[M]\,D - 88°$. Смесь 6 *г* 21-ацетата **IV**, 35 *мл* C_6H_6, 2 *г* надбензойной к-ты, 70 *мл* этилацетата оставляют при 20° на 116 час. После кристаллизации (из смеси ацетона-петр. эф.) выделяют 3 *г* фракции **A**, т. пл. 170,5°—172,5°. Из маточных р-ров выделяют фракцию **B**. Кипятят (4 часа) смесь 3 *г* фракции **A**, 100 *мл* тетрагидрофурана, 25 *мл* эфира и 2 *г* $LiAlH_4$; продукт р-ции гидролизуют (5 *мл* 8%-ной H_2SO_4, 50 *мл* CH_3OH, кипячение 15 мин.) и получают 100 *мг* **V**, т. пл. 239—243,5°, $[\alpha]^{24}D + 66°$ (21,8 *мг*, пиридин, $\alpha_D + 0{,}72°$); 6 β, 21-диацетат **V**, т. пл. 167—169°, $[\alpha]^{24}D + 19°$ (10,60 *мг*, $\alpha_D + 0{,}10°$). Фракцию **B** восстанавливают $LiAlH_4$ в условиях синтеза **V** и продукт р-ции ацетилируют. После хроматографирования на Al_2O_3 и силикагеле и гидролиза выделяют 58 *мг* **I**, т. пл. 226,5—231°, 107 *мг* **VI**, т. пл. 151,5—153°, $[\alpha]^{24}D \pm 0°$ (10,20 *мг*, $\alpha_D \pm 0{,}01°$), и 142 *мг* **VII**, т. пл. 213—215°. Кипятят (40 мин.) смесь 153 *мг* **VII**, 10 *мл* CH_3OH, 1 *мл* 8%-ной H_2SO_4 и получают 84 *мг* смеси **I** и **III**, из которой кристаллизацией выделяют 32 *мг* **I**, $[\alpha]^{24}D + 106°$ (7,9 *мг*, $\alpha_D + 0{,}42°$), и 22 *мг* **III**, т. пл. 142—143°; 21-ацетат **I**, т. пл. 205—207,5°, $[\alpha]^{24}D + 109°$ (3,04 *мг* в 0,4 *мл* абс. сп., $\alpha_D + 0{,}83°$). К р-ру 15 *мг* **VI** в 0,5 *мл* пиридина прибавляют при —5° 0,05 *мл* $SOCl_2$, оставляют смесь при —5° на 17 час. и выделяют 21-ацетат **IV**, т. пл. 148—155°. Смесь 3 *г* **IX**, 18 *мл* $CHCl_3$, 1,27 *г* надбензойной к-ты и 26 *мл* этилацетата оставляют на 6 дней при 20°. После хроматографирования на Al_2O_3 получают 138 *мг* 3,20-бисэтиленкеталя 21-ацетата 5β, 6β-оксидопрегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (**XIa**), т. пл. 206—207°, $[\alpha]^{25}D + 17°$ (20°, 40 *мг*, $\alpha_D + 0{,}17°$), и 440 *мг* 3,20-бисэтиленкеталя 21-ацетата, 5α, 6α-оксидопрегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (**XIб**), т. пл. 250—261,5°, $[\alpha]^{25}D - 39°$ (9,27 *мг*, $\alpha_D - 0{,}36$). Смесь 6,23 *г* **IX**, 30 *мл* $CHCl_3$, 1,9 *г* надбензойной к-ты и 66 *мл* этилацетата оставляют при 20° на 5 дней, получают смесь **XIa** и **XIб**, которую кипятят (4 часа) с 250 *мл* тетрагидрофурана, 50 *мл* эфира и 3 *г* $LiAlH_4$. Продукт р-ции ацетилируют и после хроматографирования на силикагеле выделяют 0,97 *г* 21-ацетата **X**, т. пл. 231—233°, $[\alpha]^{24}D + 4{,}1°$ (24,71 *мг*, $\alpha_D + 0{,}05°$). Аналогично 0,7 *г* **XIб** дают 410 *мг* **X**, т. пл. 258—261°. Кипятят (10 мин.) смесь 0,42 *г* **X**, 23 *мл* CH_3OH и 2,3 *мл* 8%-ной H_2SO_4 и получают 59 *мг* **II**, т. пл. 261—264°, $[\alpha]^{24}D + 75°$ (9,30 *мг*, пиридин, $\alpha_D + 0{,}35$); 21-ацетат **II**, т. пл. 241—244,5°. α_D измерены в $CHCl_3$, исключения оговорены. Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 16212. С. А.

54569. Изучение химии альдостерона. Хэм, Харман, Бринк, Саретт (Studies on the chemistry of aldosterone. Ham Edvward A. Harman Rɔbert E., Brink Norman G., Sarett L. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1637—1640 (англ.)

Химическими превращениями альдостерона (электрокортина) (**I**) и исследованием ИК-спектров полученных в-в подтверждена предложенная ранее для **I** структура Δ^4-прегнендиол-11β, 21-дион-3,20-аля-18. Окисление **I** HJO_4 приводит к CH_2O и лактону (**II**), который при

обработке NaOH дает лактол (**III**). Окислением **III** CrO_3 получают лактокислоту (**IV**). Восстановлением **III** $NaBH_4$ синтезируют триоксикислоту (**V**), образующую при нагревании диоксилактон (**VI**). Окислением **VI** комплексом CrO_3-пиридин приготовляют дикетолактон (**VII**). В мягких условиях ацетилирование **I**, а также гидролиз диацетата **I** приводят к 21-моноацетату **I** (**VIII**). Попытки раскрыть лактонный цикл в **IV** нагреванием (150°, 2 часа) с NaOH, а также провести р-цию метилового эфира **III** с CH_3SO_2Cl оказались безуспешными. 8 *мг* **I** в 1,2 *мл* диоксана окисляют при 20° р-ром 25 *мг* HJO_4 в 1 *мл* воды. Этилацетатом извлекают **II**, выход 7,3 *мг*, т. пл. 285—295° (из ацетона), $\lambda_{макс}$ 239 *мμ*, ИК-спектр 5,65, 5,99, 6,17 μ. **II**, выход 8 *мг*, получают при аналогичном окислении 377 *мг* фракции стероидов, выделенной ранее (РЖХимБх, 1956, 10510). Р-р 5,2 *мг* **II** в 2,5 *мл* CH_3OH нагревают (100°, 5 мин.) с 2,5 *мл* 2,5 н. р-ра NaOH; выделяют 5,1 *мг* **III**, т. пл. 285—300° (из ацетона), ИК-спектр 2,9; 3,2; 5,77; 6,00; 6,18 μ; метиловый эфир (**IX**), ИК-спектр 3,01; 5,76; 6,04; 6,19 μ; ацетат **IX**, ИК-спектр (в CCl_4) 5,75; 5,97; 6,17 μ. Гидролизом 0,05 н. р-ром HCl из последнего регенерируют **IX**. Сублимацией (230°/0,1 *мм*) **III** переводят в **II**. Обработка **II** или **III** 0,05 н. р-ром HCl в CH_3OH приводит к неидентифицированному вязкому в-ву, ИК-спектр (в CCl_4) 5,74; 5,95 μ. Смесь 7,4 *мг* **III**, 15 *мг* $NaBH_4$ и 1 *мл* 0,05 н. р-ра NaOH нагревают 1,5 часа при 100°. После подкисления извлекают этилацетатом **V**, выход 7,4 *мг*, ИК-спектр 2,9—3,1; 5,73—5,85 μ. При нагревании (210—220°, 5 мин.) 6,6 *мг* **V** дают 5 *мг* **VI**, ИК-спектр (хлф.) 2,9; 5,72 μ. Окисление 5 *мг* **VI** CrO_3-пиридином (20°, 12 час.) приводит к **VII**, выход 3 *мг*, т. пл. 230—237°, ИК-спектр 5,69; 5,89; 6,00; 6,18 μ. Кипячением (5 мин.) **I** с $(CH_3CO)_2O$ получают **VIII**, выход 80—90%, т. пл. 193—196,5°, $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (ε 16400), ИК-спектр 2,85; 5,76; 5,98; 6,22 μ. Окислением 1,2 *мг* **III** с 1,5 *мг* CrO_3 в 0,5 *мл* 90%-ной CH_6COOH (20°, 12 час.) получают **VI**, не плавится ниже 320°, ИК-спектр

5,64; 5,75; 6,11 μ. Нагреванием **IV** (100°, 1 час.) с 0,5 н. р-ром HCl в абс. CH_3OH синтезируют метиловый эфир **IV**, т. пл. 204—213°, ИК-спектр 5,66; 5,79; 6,0; 6,19 μ. УФ-спектры сняты в спирте, ИК-спектры — в вазелиновом масле; исключения оговорены. Г. С.

54570. Строение и стереохимия самогенина, маркогенина и мексогенина. Дьерасси, Фишман (Constitution and stereochemistry of samogenin, markogenin and mexogenin. Djerassi Carl, Fishman Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4291—4297 (англ.)

Самогенину (**I**), маркогенину (**II**) и мексогенину (**III**) ранее (Marker R. E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2167) было приписано 5β-строение. Ныне это подтверждено превращением димезилата **I** (**Ia**) в Δ^2-22a, 25a-спиростен (**IV**) с последующим гидрированием в 22a, 25a-спиростан (**V**), идентичный с полученным при восстановлении 22a, 25a-спиростанона-3 (**VI**). *цис*-Положение OH-групп в **I** доказывается образованием ацетонида **I** (**VII**). Окислением **IV** с OsO_4 получен **I**, а окислением с помощью мононадфталевой к-ты 2β, 3β-окись **V** (**VIII**), которая гидрируется в смилагенин (**IX**). Для установления положения и конфигурации OH-групп были синтезированы Δ^2- и Δ^4-олефины, а также соответствующие окиси, диолы и секодикарбоновые к-ты. На основании этих данных **I** является 22a, 25a-спиростандиолом-2β, 3β. **II** отличается от **I** только конфигурацией при $C_{(25)}$ и является 22a, 25в-спиростандиолом-2β, 3β. **III** имеет активную CO-группу, при восстановлении превращается в **I** и, следовательно, имеет строение 22a, 25a-спиростандиол-2β, 3β-она-12. Окислением 100 *мг* **I** с помощью CrO_3 в CH_3COOH (35 мин., 20°) получено 70 *мг* самогеновой к-ты (**X**), т. пл. 270—273° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —37°, $[\alpha]^{25}D$ —39° (пиридин); метиловый эфир, т. пл. 144—145° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —32°. Экстракция 0,25 *г* **I** ацетоном в присутствии $CH_3C_6H_4SO_3H$ (16 час.) позволила получить 0,14 *г* **VII**, т. пл. 167—170° (из сп.), $[\alpha]^{29}D$ —72°. Обработкой 0,98 *г* **I** с CH_3SO_2Cl (36 час., 20°) получено 1,05 *г* **Ia**, т. пл. 201—202° (из C_6H_6-C_6H_{14}), $[\alpha]^{28}D$ —63°, который (0,25 *г*) при кипячении с ацетоном и NaJ (24 часа) дал 0,13 *г* **IV**, т. пл. 149—150° (на CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]^{26}D$ —84°. Гидрирование 50 *мг* последнего на PtO_2 в абс. спирте привело к 40 *мг* **V**, т. пл. 139—140° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —72°. Восстановление 0,4 *г* **VI** по Кижнеру в $(CH_2OHCH_2)_2O$ дало 0,35 *г* **V**, т. пл. 138—140°, $[\alpha]^{25}D$ —75°. Гидроксилирование 100 *мг* **IV** с OsO_4 в пиридине и C_6H_6 (20°, 72 часа) и обычная обработка с маннитолом и KOH привели к 30 *мг* **I**, т. пл. 205—206° (из ацетона), $[\alpha]^{29}D$-88°; диацетат, т. пл. 196—198°, $[\alpha]^{25}D$ —75°. При окислении 0,6 *г* **IV** с мононадфталевой к-той в эфире (72 часа) и хроматографировании получено 0,31 *г* **VIII**, т. пл. 229—231° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —73°. Восстановлением 65 *мг* **VIII** с $LiAlH_4$ в эфире (36°, 4 часа) получен **IX**, выход 100%, т. пл. 187—189° (из ацетона); ацетат, т. пл. 149—151°. Восстановлением 20 *г* Δ^4-22a, 25a-спиростенона-3 (**XI**) по Кижнеру (в спирте с C_2H_5ONa, 16 час. 200—210°) с последующим хроматографированием было получено 4,1 *г* Δ^3-22a, 25a-спиростена (**XII**), т. пл. 142,5—144° (из CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]^{25}D$ —86°, 1,67 *г* Δ^4-22a-спиростена (**XIII**), кристаллизующегося в двух формах с т. пл. 134—135° и 143—145° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ — 30°, и 2,06 *г* Δ^3 22a, 25a, 5α-спиростена (**XIV**), т. пл. 172—174° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —34°. Если же восстановление 1 *г* **XI** по Кижнеру проводилось в $(CH_2OHCH_2)_2O$ и KOH, то было получено 80 *мг* **XII**, 50 *мг* **XIII** и 200 *мг* **XIV**. Строение **XIII** было доказано следующим образом. 2 *г* **XI** при обработке $(CH_2SH)_2$, Na_2SO_4 и $ZnCl_2$ в диоксане (20°, 12 час.) дали 1,8 *г* циклоэтиленмеркапталя **XI** (**XV**), т. пл. 265—267° (из C_6H_6-сп.), $[\alpha]^{25}D$ +30°, кипячение 300 *мг* которого со скелетным Ni в диоксане (3 часа) превратило его в 100 *мг* **XIII**, т. пл. 142—144° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —32°. Окислением 0,5 *г* **XIII** в C_6H_5CO-OOH получено 0,3 *г* 4ξ, 5ξ-окиси **XIII**, т. пл. 195—198° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —26°. Гидрирование **XIV** на PtO_2 привело к 22a, 25a, 5α-спиростану (**XVI**), 80%, т. пл. 172—174°, $[\alpha]D$ —76°. Когда 1,0 *г* **XIV** обрабатывались C_6H_5COOOH (20°, 72 часа), то образовывалось 0,74 *г* 3α, 4α-окиси **XIV** (**XVII**), т. пл. 195—198° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —60°, восстановлением 0,3 *г* которой с помощью $LiAlH_4$ получено 0,25 *г* 22a, 25a, 5α-спиростанола-3α (**XVIII**), т. пл. 243—245°; ацетат, т. пл. 199—203°. Кипячение же с лед. CH_3COOH (3,5 часа) и затем омыление метанольным р-ром KOH превратило 0,5 *г* **XVII** в 0,21 *г* 22a, 25a, 5α-спиростандиола-3α, 4β (**XIX**), т. пл. 263—264° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —70°. Если же 1 *г* **XVII** не омылялся KOH, а хроматографировался после обработки CH_3COOH, то из смеси было выделено 0,18 *г* **XVII**, 0,19 *г* диацетата **XIX**, т. пл. 274—276°, $[\alpha]^{25}D$ —87° и моноацетат **XIX**, т. пл. 216—218°, $[\alpha]^{25}D$ —63°. При окислении 0,78 *г* **XIV** с помощью OsO_4 (48 час.) было получено 0,41 *г* 22a, 25a, 5α-спиростандиола-3α, 4α (**XX**), т. пл. 254—256° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —83°; диацетат, т. пл. 237—238° (из CH_3OH-эф.). Окисление как **XIX**, так и **XX** с помощью CrO_3 привело к одной и той же 3,4-секо-22a, 25a, 5α-спиростандикарбоновой-3,4 к-те (**XXI**), т. пл. 273—275° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ —69° (пиридин). 0,8 *г* **XII** гидроксилировали OsO_4 в 0,35 *г* 22a, 25a-спиростандиола-3β, 4β (**XXII**), т. пл. 192—195° (из ацетона), $[\alpha]^{29}D$ —82°; диацетат, т. пл. 210—212° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{29}D$ —46°. С помощью CrO_3 1 *г* **XXII** был окислен в 0,08 *г* 3,4-секо-22a, 25a-спиростандикарбоновой-3,4 к-ты (**XXIII**), т. пл. 264—266° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —19° (пиридин); диметиловый эфир (**XXIIIa**), т. пл. 195—197° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —47°. Гидрирование **XII** на PtO_2 привело к **V**, т. пл. 138—139°, $[\alpha]^{25}D$ —74°. Когда 10 *г* **VI** восстанавливали $NaBH_4$ и полученный 22a, 25a-спиростанол-3α (**XXIV**) обрабатывали *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, то образовался тозилат **XXIV** (**XXIVa**), т. пл 168—170° (из ацетона), $[\alpha]^{29}D$ —38°, кипячением которого с γ-коллидином (6 час.) получено 5,2 *г* смеси **IV** и **XII**. Гидроксилирование 3,5 *г* этой смеси OsO_4 и хроматографирование на дезактивированном Al_2O_3 привели к 20 *мг* **I**, т. пл. 205—207° (из ацетона). Когда же 3 *г* **XXIVa** кипятили с γ-коллидином (6 час.), хроматографировали и гидроксилировали OsO_4, то получали 0,7 *г* **XXII**, т. пл. 191—194°, а маточный р-р при окислении CrO_3, метилировании CH_2N_2 и хроматографировании дал 87 *мг* **XXIIIa**, т. пл. 195—197° и 80 *мг* **Xa**, т. пл. 143—145°, $[\alpha]^{25}D$ —34°. Окислением **XII** C_6H_4COOOH была получена 3β, 4β-окись **XII** (**XXV**). Условия р-ции и константы **XXV** не приводятся. 4,14 *г* **VI** в абс. эфире бромировали Br_2 в $CHCl_3$ (24 часа, 5°) 4-бромо-22a, 25a-спиростанон-3 (**XXVI**), который при обработке динитрофенилгидразином в лед. CH_3COOH дал 2,4-динитрофенилгидразон Δ^4-22a, 25a-спиростенона-3. Восстановление 4,8 *г* неочищ. **XXVI** с $NaBH_4$ в спирте (24 часа) с последующей обработкой KOH в спирте (80°, 2,5 часа) и хроматографированием привели к 0,96 *г* 3α, 4α-окиси **XII** (**XXVII**), т. пл. 177—179° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$—103°, 0,4 *г* **VI** и 0,65 *г* продукта, содержащего Br, т. пл. 205—225°. При действии $LiAlH_4$ 150 *мг* **XXVII** восстановили в 100 *мг* 22a, 25a-спиростанола-4α, т. пл. 170—171° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —70°; ацетат, т. пл. 166—168° (из сп.). Ацетолиз как **XXV**, так и **XXVII** привел к

22а, 25а-спиростандиолу-3β, 4α, 50%, т. пл. 181—184° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —74°. При востановлении 100 *мг* III, т. пл. 237—238°, $[\alpha]^{25}D$ —6°, по Кижнеру получено 85 *мг* I, т. пл. 206—208°. При окислении изородеасагогенина с CrO_3 получена секокислота, отличная от шитогеновой, **V** и **XXI**; ее диметиловый эфир, т. пл. 155—157° (из CH_3OH), отличен от **XXIIIa**. Все $[\alpha]D$, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$. А. К.

54571. Замечания к структуре уабагенина. Сниден, Тернер (Observations on the structure of ouabagenin. Sneeden R. P. A., Turner Richard B.), Chemistry and Industry, 1954, № 40, 1235—1236 (англ.)

Авторы подтверждают предложенное ранее (Mannich, Siewert, Ber. dtsch chem. Ges., 1942, **75**, 737) строение уабагенина (I) рядом превращений. Окисление дигидроуабагенина (Ia) кислородом в присутствии Pt дает кетон (II), моногидрат, т. пл 228—230°, $[\alpha]_{5460}$ +11,6° (пиридин), который при обработке щелочью переходит в фенол (III) с отщеплением CH_2O. Метиловый эфир ацетата

I R=$<^{OH}_{H}$, $\Delta^{20(22)}$; Ia R=$<^{OH}_{H}$; II R=O

III, $\Delta^{20(22)}$

IV V

II, т. пл. 191—193°, $[\alpha]_{5460}$, —27,2° (ацетон), при дегидратации ($POCl_3$, пиридин) дает непредельный лактон (IV), кристаллизуется с одной молекулой ацетона, т. пл. 181—182°, $[\alpha]_{5460}$ +3,8° (ацетон). Последний при действии HCl в горячем CH_3OH перегруппировывается в производное нафталина (V), т. пл. 185—188°, $[\alpha]_{5460}$ +48° (ацетон). Так как ранее было установлено, что OH-группы не могут находиться в положениях 2 и 7, то вышеприведенные превращения доказывают их положение у $C_{(1)}$, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$ и $C_{(19)}$. Н. М.

54572. Строение эгелина. Чакраварти, Дасгупта (Structure of aegelin. Chakravarti R. N., Dasgupta B.), Chemistry and Industry, 1955, № 50, 1632 (англ.)

Показано, что предлож. ранее (Chatterjee A., Bose S., J. Indian Chem. Soc., 1952, **29**, 425) мол. ф-ла эгелина (I) $C_{18}H_{18}O_4$ неправильна, также как и предположение о принадлежности I к ряду стероидов. Установлено, что I содержит N и является нейтр. алкалоидом $C_{18}H_{19}O_3N$, содержит OCH_3- и OH-группы. При окислении хромовой к-той при 20° по Физеру образует кетон эгелон $C_{18}H_{17}O_3N$ (II), т. пл. 159—160°. При гидрировании в CH_3COOH над Pt (из PtO_2) I поглощает 1 моль H_2 и превращается в дигидроэгелин (III), т. пл. 139—140°; II в этих же условиях дает дигидроэгелон (IV), т. пл. 126—127°. При гидролизе I водно-спирт. HCl образуются NH_3, коричная к-та (так же ее этиловый эф.) и небольшое кол-во анисового альдегида. На основании полученных данных предложена ф-ла для I и соответственно для II, III и IV: *n*-$CH_3OC_6H_4CH(OH)CH_2NHCOCH{=}CHC_6H_5$ I. Правильность предложенных ф-л подтверждена синтезом этих в-в конденсацией β-окси-β-(*n*-метоксифенил)-этиламина или ω-амино-*n*-метоксиацетофенона с $C_6H_5CH{=}CHCOCl$ или с $C_6H_5CH_2CH_2COCl$. Г. Ч.

54573. Об алкалоидах *Rauwolfia*. Сообщение 4. Алкалоиды из листьев *Rauwolfia canescens* L. Штолль, Гофман, Бруннер (Alkaloide aus den Blättern von *Rauwolfia canescens* L. 4. Mitteilung über Rauwolfia-Alkaloide. Stoll A., Hofmann A., Brunner R.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 270—283 (нем.)

Из листьев растения *Rauwolfia canescens* L., произрастающего в Индии, выделены, наряду с α-иохимбином (I), четыре алкалоида, близкие между собой по строению и являющиеся метоксипроизводными δ-иохимбина (II) и его стереоизомеров: ранее известные — арицин (III) и резерпилин (IV); новые — изорезерпинин, $C_{23}H_{26}O_4N_2$ (V) стереоизомерный резерпинину (VI), изорезерпилин $C_{23}H_{28}O_5N_2$ (VII), являющийся стереоизомером IV. На основании исследования УФ- и ИК-спектров предложены структурные ф-лы для в-в III и IV. 1,2 *кг* высушенных и измельченных листьев экстрагировались 12 *л* 2%-ного р-ра винной к-ты в 70%-ном водн. ацетоне. Смесь

II R=R'=H, R''=CH_3; III R=OCH_3, R'=H, R''=CH_3; IV R'=R'=OCH_3, R''=CH_3; V R=H, R'=OCH_3, R''=CH_3; VIII R=OCH_3, R'=R''=H.

II-V, VIII

алкалоидов превращалась в оксалаты, которые обрабатывали при кипячении 1,5 *л* спирта. Из нерастворившегося оксалата получено 4,95 *г* I Смесь оснований из маточного р-ра хроматографировали на 6 *кг* Al_2O_3 из C_6H_6, вымывание C_6H_6 с добавлением возрастающих кол-в спирта. **III**, выход 2,84 *г*, т. пл. 190° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —91°; $[\alpha]^{20}_{5461}$ —113° (*c* 1,4; $CHCl_3$); $[\alpha]^{20}D$ —63°; $[\alpha]^{20}_{5461}$ —79° (*c* 1,5; C_5H_5N); $[\alpha]^{20}D$ —57° (*c* 1,0; сп.); хлоргидрат, т. пл. 254°; $[\alpha]^{20}D$ —5° (*c* 0,9; 50%-ный сп.); бромгидрат, т. пл. 262—263° (разл., из CH_3OH); средний оксалат, т. пл. 234—235° (разл. из сп.), средний тартрат, т. пл. 208—209° (разл., из CH_3OH); $[\alpha]^{20}D$ —10° (*c* 0,8, 50%-ный сп.); ди-*n*-толуил-L-битартрат, т. пл 159—161° (разл., из CH_3OH); $[\alpha]^{20}D$ +34° (*c* 0,39, сп.). При кипячении 0,2 *г* **III** в 10 *мл* 2*н*-метанольного р-ра KOH (5 час.) и дальнейшем подкислении HCl (по конго) получен хлоргидрат арициновой к-ты. Обработкой последнего аммиаком и упариванием в вакууме получена арициновая к-та (**VIII**), $[\alpha]^{20}D$ —38° (*c* 1,0; CH_3OH). Из 46 *мг* **VIII** в 4,6 *мл* ацетона действием CH_2N_2, получено 35 *мг* **III**. **VII**, выход ~4 *г*, т. пл. 211—212° (разл., из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —82°; $[\alpha]^{20}_{5461}$ 100° (*c* 0,5; C_5H_5N); $[\alpha]^{20}D$ —88° (*c* 0,7; сп.); хлоргидрат, т. пл. 253—264° (разл., из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —44° (*c* 0,6; вода); бромгидрат, т. пл. 270—272° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —39° (*c* 0,7; вода); метансульфонат, т. пл. 282—284° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —35° (*c* 0,5; вода); оксалат, т. пл. 245—246° (разл., из CH_3OH); кислый тартрат, т. пл. 201—202° (разл., из CH_3OH). **V**, выход ~1 *г*, т. пл. 225—226° (разл., из CH_3OH-спирта 3 : 2), $[\alpha]^{20}D$ —5°, $[\alpha]^{20}_{5461}$ —9° (*c* 0,7, C_5H_5N); нитрат, т. пл 265—270° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —32° (*c* 1,0; в 50%-ном сп.); тартрат, т. пл. 214—216° (разл., из сп.); ди-(*n*-толуил)-L-тартрат, т. пл. 213—214° (разл., из CH_3OH). **IV** выделен в виде фосфата, выход 8,35 *г*. **IV** не кристаллизуется, $[\alpha]^{20}D$ —14°; $[\alpha]^{20}_{5461}$ —19° (*c* 1,5; C_5H_5N); $[\alpha]^{20}D$ —12° (*c* 1,7; $CHCl_3$), $[\alpha]^{20}D$ —38° (*c* 1,0; сп.); фосфат, т. разл. 200° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —52° (*c* 0,9, вода); оксалат, т. пл. 244—245° (разл., из

CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —40° (*c* 0,2; 50%-ный сп.); тартрат, т. пл. 190—192 (разл., из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —50° (*c* 1,0; вода); ди-(*n*-толуил)-L-тартрат, т. пл. 194—195° (разл., из CH_3OH). Сообщение III см. РЖХим, 1955, 43119. И. Д.

54574. Алкалоиды *Rauwolfia serpentina* **Benth. Филлипс, Чадха** (The alkaloids of *Rauwolfia serpentina* Benth. Phillips Donald D., Chadha Mohindr S.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 553—567 (англ.)

Полный обзор по химии алкалоидов *R. serpentina*. Приводятся фармакологич. данные. Библ. ~300 назв. А. Б.

54575. δ-Иохимбин из коры *Rauwolfia verticillata*. **Артур** (δ-Yohimbine from the bark of *Rauwolfia verticillata*. Arthur H. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 85 (англ.)

Установлено наличие алкалоидов в коре, коре корней и древисине корней *R. verticillata*. Из 700 *г* коры экстракцией горячим CH_3OH получено 0,5 *г* δ-иохимбина с т. пл 252—253°, $[\alpha]D$ —61° (хлф.). А. Д.

54576. Реакция диэтилазодикарбоксилата с дигидрогельземином. Хабгуд, Марион, (The reaction of diethyl azodicarboxylate with dihydrogelsemine. Habgood Thelma, Marion Léo), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 604—609 (англ.)

Дигидрогельземин (I) взаимодействует с диэтилазодикарбоксилатом (II), давая продукт присоединения (III), который при нагревании с разб. HCl гидролизуется до карбиноламина (IV), не выделенного в чистом виде. IV образует метиловый эфир (V), $C_{21}H_{26}O_3N_2$, строение которого подтверждено ИК-спектром, цветным р-циями и восстановлением $NaBH_4$ в I. Действием $HClO_4$ как на IV, так и на V получен перхлорат ангидрооснования (VI), $C_{20}H_{23}O_2N_2 \cdot ClO_4$, т. пл. 295—295,5° (разл., из CH_3OH).

```
        |                          |               |             |
      —C—NCOOC2H5               —C—OH          —C—OCH3        —C
 I →    |   |             —→       |      —→      |       —→    ||
 H2C—N(b)NHCOOC2H5  H2C—N(b)         H2C—N(b)        H2C—N+(b)ClO4−
        |                          |               |             |
       III                        IV               V            VI
```

CrO_3 окисляет IV или V до лактама (VII), ИК-спектр которого показывает наличие 5-членного лактамного кольца. $LiAlH_4$ восстанавливает VII в тетрагидродезоксигельземин. Таким образом доказано, что I и гельземин (VIII) содержат 5-членный цикл, включающий $N_{(b)}$-атом и соседнюю с ним CH_2-группу, и что р-ция I со II затрагивает водород этой группы. Предложена ф-ла VIII, отвечающая всем известным превращениям его; место замыкания эфирного цикла не установлено. Действие II на VIII приводит к аморфному в-ву, при восстановлении $NaBH_4$, вновь дающему VIII. К р-ру 3,6 *г* I в 100 *мл* ацетона и 10 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям 4 *мл* II. Через 2,5 часа р-ритель отгоняют, остаток нагревают с 10%-ной HCl (1 час при 100°), смесь оснований бензоилируют 1,6 *г* C_6H_5COCl по Шоттен — Бауману, выделяют третичный амин, выход 1,8 *г*; его оставляют на ночь в CH_3OH в присутствии K_2CO_3, выделяют V, т. пл. 262,5—264° (разл., из CH_3OH). Р-р 338 *мг* V в 15 *мл* лед. CH_3COOH смешивают с р-ром 132 *мг* CrO_3 в 5 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* воды. Через 18 час. выделяют VII, выход 186 *мг*, т. пл. 157—159,5° (из CH_3OH). Приведены кривые ИК-спектров I, V, VI и VII. Л. Н.

54577. Исследование аконитовых алкалоидов. VII. Моноацетилзонгорин — новый алкалоид из *Aconitum soongoricum* **Stapf. Кузовков А. Д., Массагетов П. С.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 281—282

Из маточных р-ров, остающихся после отделения из суммы алкалоидов *Aconitum soongoricum* Starf. аконитина и зонгорина (I) (Юнусов, Ж. общ. химии, 1948, **18**, 518), выделен новый алкалоид, являющийся моноацетилзонгорином (II). Р-р смеси оснований в $CHCl_3$ хроматографировали на Al_2O_3, при вымывании смесью $CHCl_3$-CH_3OH (1 : 50) получены сначала II, затем I. II, $C_{23}H_{31}O_4N$, т. пл. 176,5—178,5° (из сп. или ацетона), $[\alpha]D$ —202,5° (*c* 0,44; CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 285—286° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ —171,9° (*c* 6,5; вода); перхлорат, т. пл. 272—273° (из 50%-ного CH_3OH). ИК-спектр II содержит полосы поглощения 3448 *см*$^{-1}$ (OH-группа), 1754 *см*$^{-1}$ (сложноэфирный карбонил), 1708 *см*$^{-1}$ (кетогруппа в 6-членном или более многочленном цикле), 992 и 907 *см*$^{-1}$ (группа CH_2=CH—C—). Сообщение VI, РЖХим, 1956, 25807. Т. П.

54578. Алкалоиды китайского растения *Aconitum delavayi* **French. Чжу Жэнь-хун** (中國烏頭之研究. 紫草烏中的植物鹼. 朱任宏), 化學學报, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 3, 332—335 (кит.; рез. англ.)

Из листьев и стеблей *Aconitum delavayi* French выделен новый алкалоид (выход 0,43%) делаваконитин, $C_{28}H_{39}O_5N \cdot H_2O$ (I), т. пл. 59—64°, $[\alpha]^{17}D$ —9,56° (*c* 0,7; сп.); нитрат, т. пл. 154°; перхлорат, т. пл 241°; пикролонат, т. пл. 218°; хлораурат, т. пл. 215°. Л. А.

54579. О кураре—алкалоидах из калебасс. Сообщение 17. Изучение каракуринов нор-С-дигидротоксиферина и С-дигидротоксиферина. Асмис, Вазер, Шмид, Каррер (Zur Kenntnis der Caracurine des Nor-C-dihydro-toxiferins und C-Dihydro-toxiferins. 17. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen. Asmis H., Waser P., Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1661—1668 (нем.)

Из коры *Strychnos toxifera* из Венесуэлы выделены новые алкалоиды: каракурин-VIII (I), каракурин-IX (II) и нор-С-дигидротоксиферин (III). При этом I и II изолированы в виде их хлорметилатов путем хроматографирования на целлюлозном порошке, р-ритель «С». Хлорметилат III идентичен хлориду С-дигидротоксиферина. Пикрометилат I, т. пл. 240°, R_C-1,40; пикрометилат II, т. пл. 260° (разл.), R_C-1,12. III, $C_{19}H_{20-22}N_2$, пикрат, т. пл. 210° (разл.); не содержит N-CH_3-группу; проба на CH_2=CH-группу по методу Doeuvre (J. Helv. chim. acta, 1952, **35**, 862) дала отрицательные результаты. При окислении III O_3 выделяется CH_3CHO (водн. сп.), следовательно, присутствует =$CHCH_3$-группа. III содержит C—CH_3-группу. При дегидрировании III над Pd/норит выделяют в-во, дающее УФ-спектр, аналогичный спектру гармана, и в-во с-УФ-спектром, аналогичным семпервирину. Приведены ИК-спектр III и УФ-спектры и цветные р-ции для I, II и III. Сообщение 16 см. РЖХим, 1956, 19367. К. У.

54580. Алкалоиды Nectandra (*Ocotea*) *Radioei*. **Грандон** (Alkaloids from greenheart (*Ocotea rodioi*). Grundon M. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 53, 1772 (англ.)

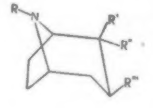
Из *Nectandra* (*Ocotea*) *Rodioei* выделены два кристаллич. алкалоида: сепеерин (I) и окотин (II). I, т. пл. 197—199° (из сп), 164—166° (из бзл.), $[\alpha]D$ +391°; дихлоргидрат, т. пл. 257—260° (разл., из воды); сульфат, т. пл. >300° (из воды); дипикрат, т. пл. 178—180° (разл., водн. сп.); дииодметилат, т. пл. 240° (разл., сп.). Состав I: $C_{37}H_{40}N_2O_7$ ($3OCH_3$, N—CH_3), но $C_{32}H_{34}N_2O_6$— также пока не исключается. Предполагается присутствие фенольного OH (образование с CH_2N_2 монометилового эфира, дихлоргидрат, т. пл. 212—216° (разл.)). II, т. пл. 162—164° (из сп.), $[\alpha]D$ +32°; дихлоргидрат, разл.

$\sim$200° (из сп. -эф.); дипикрат, т. пл. 178—180° (из сп.); дииодметилат, разл. $\sim$ 250° (из сп.). Состав **II**: $C_{35}H_{36}N_2O_6$ ($4OCH_3$, $N—CH_3$). Из алкалоидной фракции, растворимой в эфире и спирте, получен иодметилат (выход $\sim$15%), $C_{36}H_{38}N_2O_6 \cdot 2CH_3J$, т. разл. $\sim$ 280° (из CH_3OH). Л. А.

54581. О стереохимии тропановых алкалоидов. Сообщение 4. Конфигурация кокаина. Ковач, Фодор, Вейс (Kontigurationsbeweis des Cocains. 4. Mittelung über Stereochemie der Tropanalkaloide. Kovács Ö., Fodor G., Weisz I.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 3, 892—906 (нем.)

Показано, что кокаин (**I**) и ψ-кокаин (**II**) различаются конфигурацией асимметрич. центров при $C_{(2)}$, а не при $C_{(3)}$, как предполагалось ранее (РЖХим, 1954, 10602). Для **II** подтверждена структура 2α-карбометокси-3β-бензоилокситропана; для **I** предложена структура 2β-карбометокси-3β-бензоилокситропана на основании следующих превращений. Эконинол (**III**) и ψ-эконинол (**IV**) получены восстановлением **I** и **II** с помощью $LiAlH_4$. При обработке $SOCl_2$ **III** и **IV** превращаются в хлорметилтропанолы (**V**) и (**VI**) соответственно. **V** и **VI** восстановлены в метилтропанолы (**VII**) и (**VIII**), которые образуют при окислении эпимерные метилтропаноны (**IX**) и (**X**). *син*-Положение OH-группы в **VII** и **VIII** следует из того, что N-бензоильные производные (**XI**) и (**XII**) подвергаются обратимой N → O ацильной перегруппировке; последняя имеет место также и в случае N-бензоилнорэкгонина. *цис*-Расположение заместителей при $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ в **VII** подтверждается следующим: **V** подвергается циклизации и образует хлоргидрат внутреннего эфира (**XIII**). Действием $SOCl_2$ на **III** при 25° получают хлоргидрат **V**, выход $\sim$ 100%, т. пл. 208—209° (разл., из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ —60,2° (*c* 2,1; вода). **V**, двойная т. пл. 76—78,5° и 218—224° (разл., из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{15}_D$ —67,5° (*c* 2,1; абс. сп.). Аналогично из **IV** получают хлоргидрат **VI**, выход 88%, т. пл. 263—264° (разл., из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ +56,5° (*c* 1,964; вода). **VI**, т. пл. 95—96° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ +67,7° (*c* 2,074; абс. сп.). **V** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ (15°, 24 часа), выход хлоргидрата 2β-хлорметил-3β-ацетокситропана (**XIV**) 78%, т. пл. 208° (разл., из абс. сп.-эф.), $[\alpha]^{20}_D$ —59° (*c* 2; вода). **V** с CH_3J при $\sim$ 20° (24 часа) не образует иодметилата, при нагревании **V** с CH_3J в сухом C_6H_6 (2 часа) происходит циклизация, выделен **XIII**, т. пл. 222—223° (разл., из абс. сп.), $[\alpha]^{20}_D$ —88,5° (*c* 2,38; вода). **XIII** получают также при нагревании **V** в сухом C_6H_6 (2 часа), выход 84%, или без р-рителя (1 час, 120°) выход 81%, а также при нагревании хлоргидрата **V** в абс. спирте с $NaHCO_3$ (10 час.), выход 64%; пикрат, т. пл. 246—247° (разл.; из воды). **XIV** не изменяется при нагревании в C_6H_6. **VI** с CH_3J дает иодметилат, т. пл. 239° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ +44,5° (*c* 2; вода). **VI** не изменяется при кипячении р-ра в C_6H_6. **XIII** при гидрировании над скелетным Ni (80 *ат*, 80°, 5 час.) остается неизменным. При нагревании 1,9 *г* **XIII** с 15 *мл* конц HCl (124°, 24 часа) получают 1,06 *г* хлоргидрата **V**. Кипячение р-ра **XIII** и C_2H_5ONa в спирте (2 часа) приводит к образованию смеси структурных и стереоизомеров моноэтиловых эфиров экгонинолов, т. кип. 143—144°/5 *мм*, $[\alpha]^{20}_D$ —28,7° (*c* 2,2; абс. сп.). С водн. NaOH (кипение 8 час.) **XIII** дает смесь $C_{(3)}$-эпимеров 2-оксиметилтропанола-3. **III** при такой обработке не изменяется. Р-Р 22,6 *г* **V** в CH_3OH гидрируют над 4,5 *г* Pd/C ($\sim$12% Pd) при 15°, выход хлоргидрата **VII** 98%, т. пл. 265—266° (разл., из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}_D$ —36,5° (*c* 2,81; вода). **VII**, т. кип. 133—134°/30 *мм*, т. пл. 56° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ —58,2° (*c* 2,1; абс. сп.); иодметилат **VII**, т. пл. 300° (разл.; из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ +2,5° (*c* 2; вода). 7,6 *г* **VI** гидрируют в 100 *мл* CH_3OH над 4 *г* скелетного Ni при 50 *ат* и 90°, выход хлоргидрата **VIII** 83%, т. пл. 251—252° (разл., из абс. сп. -эф), $[\alpha]^{20}_D$ +33,5° (*c* 1,703; вода). **VIII**, т. кип. 105—106°/6 *мм*, в-во очень гигроскопично, $[\alpha]^{20}_D$+38,5° (*c* 2,2; абс. сп.); иодметилат **VIII**, т. пл. 294° (разл., из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$ +27° (*c* 2; вода). 66,5 *г* $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ в 350 *мл* толуола прибавляют к 15,5 *г* **VII** и 400 *мл* циклогексанона в 1,2 *л* толуола, одновременно отгоняя 425 *мл* дистиллата, смесь нагревают 24 часа, выход **IX** 87%, т. кип. 125,7°/30 *мм*, $[\alpha]^{20}_D$ —25,5° (*c* 2; абс. сп.); хлоргидрат **IX**, т. пл. 200—201° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}_D$—12,5° (*c* 2; вода); оксим **X**, т. пл. 150—151° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ —41,5° (*c* 2; абс. сп.). Гидролиз последнего HCl (к-той) приводит к **X**; пикрат, т. пл. 213—214° (из воды). **VIII** окисляют CrO_3, выход неизмененного **VIII** 50% и **X** 28,5%, т. кип. 104—106°/10 *мм*; хлоргидрат **X**, т. пл. 191—192° (из сп. + эф., 1 : 1), $[\alpha]^{20}_D$ +8,25° (*c* 2,43; вода); оксим **X**, т. пл 151—152°, $[\alpha]^{20}_D$ —38,2° (*c* 1,95; абс. сп.). Из $(CH_3CO)_2O$ и **VII** (4 часа, 100°) получен 2β-метил-3β-ацетокситропан (**XV**), выход 94%, т. кип. 136°/30 *мм*; бромгидрат, т. пл. 203—204° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}_D$ —39° (*c* 2,3; абс. сп.). Аналогично из **VIII** получен 2α-метил-3β-ацетокситропан (**XVI**), выход 91%, т. кип. 92°/1 *мм*; бромгидрат, т. пл. 192—194°, $[\alpha]^{20}_D$ + 49,30° (*c* 1,9; абс. сп). Действием BrCN на **XV** и последующим гидролизом (10%-ным NaOH (12 час., 100°) получают нор-2β-метил-2β-тропанол (**XVII**), выход 67%, т. кип. 158°/30 *мм*, т. пл. 105—106° (из сухого *н*-гексана), $[\alpha]^{20}_D$ – 57,0° (*c* 2,0; абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 265—266° (разл., из сп.-эф., 1 : 1), $[\alpha]^{20}_D$43,5° (*c* 2,2;вода). **XVI** с BrCN дает N-циан-2α-метил-3β-ацетоксинортропан, выход 88%, т. пл. 79—81° (из абс. бзл + петр. эф., 1 :2), $[\alpha]^{20}_D$ +52° (*c* 2; абс. сп.), последний гидролизуют NaOH до нор-2α-метил-3β-тропанола (**XVIII**), выход 92%, т. пл. 124—125° (из абс. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ 50,5° (*c* 2; абс. сп.). 1,41 *г* **XVII**, 1,51 *г* *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ и 95 *мл* C_6H_5Cl нагревают 3 часа с одновременной отгонкой C_6H_5Cl, получают (**XIX**), выход 1,8 *г*, т. пл. 77—79° (из *н*-гексана), $[\alpha]^{20}_D$ + 3,5° (*c* 2; абс. бзл.). Аналогично получают (**XX**), т. пл 96—104° (из абс. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ +70,5° (*c* 2; абс. бзл.). Оксазины легко расщепляются при нагревании (30 мин.)со спирт. HCl. **XVII** и **XVIII** с C_6H_5COCl в присутствии NaOH

XI R=COC_6H_5, R′=CH_3, R″=H, R‴=OH;
XII R=COC_6H_5, R′=H, R″=CH_3, R‴=OH;
XIII R=CH_3, R″=H, R′+R‴=—CH_2O—;
XIX R+R‴=CH($C_6H_4NO_2$)O—, R =CH_3, R″=H;
XX R+R‴=CH($C_6H_4NO_2$)O—, R′=H. R″=CH_3;
XXIV R+R′=CONHCO, R″=H, R‴=OH.



(1 час, 25°) дают соответственно: **XI**, т. пл. 177—178° (из эф.), $[\alpha]^{20}_D$+19,2° (*c* 2,1; диоксан); **XII**, т. пл.141—142° (из эф.), $[\alpha]^{20}_D$ —8,45° (*c* 1,42; диоксан). **XI** и **XII** при нагревании (1 час) в диоксановом р-ре HCl превращаются в хлоргидраты 2-метил 3-бензоилоксинортропанов соответственно: (**XXI**), т. пл. 270° (разл.), $[\alpha]^{20}_D$—47,5° (0,89; вода); (**XXII**), т. пл. 235° (разл.),$[\alpha]^{20}_D$ +53,4° (*c* 1; вода). **XXI** и **XXII** при действии щелочей переходят в **XI** и **XII**. 1 *г* N-цианнорkокаина растворяют в смеси 10 *мл* CH_3COOH, 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,1 *мл* воды, через 4 часа (25°) получают 0,4 *г* сульфата N-карбамилнорkокаина, основание (**XXIII**), т. пл.179—180°, $[\alpha]^{20}_D$ —27,5° (CH_3OH). 7,45 *г* **XXIII** с CH_3ONa в абс. CH_3OH (84 часа, —15°) дает 2,35 *г* метилового эфира **XXIII**, т.пл.212°, $[\alpha]^{20}_D$—93,5°(70%-ный CH_3OH). Из маточного р-ра подкислением спирт. HCl выделен (**XXIV**), т. пл. 198° (из ацетона-эф.). Сообщение III см. РЖХим, 1954, 43034. Е. Ц.

54582. О производных тропина. Сообщение 3. Синтез и некоторые фармакологические свойства эфиров N-алкильных гомологов тропина и ψ-тропина. Сигман, Вибаут (Synthesis and some pharmacological properties of esters of some N-alkyl homologues of tropinol and ψ-tropinol. 3rd communication on deri-

vatives of tropinols. Siegmann C. M., Wibaut J. P.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 3, 203—217 (англ.)

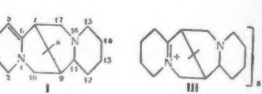
Из гомологов тропина и нортропина был известен только N-этил-нор-ψ-тропин (I) и его бензойный эфир (II). Описан новый синтез I и N-этил-нор-тропина (III), N-*н*-пропил-нор-ψ-тропина (IV), N-изопропил-нор-ψ тропина (V) и бензойных эфиров этих спиртов соответственно (VI), (VII) и (VIII), а также *d,l*-тропового эфира N-этил-нор-ψ-тропина (IX). Спирты получались восстановлением соответствующих тропионов, которые были синтезированы из янтарного диальдегида (X), дикалиевой соли ацетондикарбоновой к-ты (XI) и соответствующего амина. N-этил-нор-тропинон (XII) был получен в виде пикрата. При восстановлении тропинонов амальгамой Na в слабокислой среде образуются ψ-тропины, при каталитич. гидрировании над скелетным Ni-катализатором — тропины. **IX** получен при действии на **I** хлорангидрида ацетилтроповой к-ты (**XIII**) и последующем частичном гидролизе. Местноанестезирующее действие полученных эфиров приблизительно равно действию тропакокаина. Тропеины действуют слабее, чем ψ-тропеины, но при достаточной продолжительности их активность одинакова. **IX** не обладает ни мидриатич. ни парасимпатолитич. эффектом. **X** получался с общим выходом 64% по схеме: $HC{\equiv}CH + 2C_2H_5MgBr \rightarrow BrMgC{\equiv}CMgBr + 2C_2H_6$ $BrMgC{\equiv}CMgBr + 2HC(OC_2H_5)_3 \rightarrow (C_2H_5O)_2HCC{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$

$(C_2H_5O)_2HCC{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} (C_2H_5O)_2HCCH_2{-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2$. Бутиндиалтетраэтилацеталь, т. кип. 121—123°/110 *мм*, не стабилен, гидрируется при ~20° над скелетным Ni в эфир. р-ре при 100 *ат* с образованием бутандиалтетраэтилацеталя (**XIV**), т. кип. 108—110°/110 *мм*, выход 90%. 36 *г* **XIV** встряхивают с 180 *мл* 0,1 н. HCl при ~20° 3 часа; выход **X** 90%. К р-ру 75—100 *г* ацетондикарбоновой к-ты (из 140 *г* лимонной к-ты) в 200 *мл* воды добавляют ~300 *мл* 25%-ного KOH до слабощелочной р-ции. Получен раствор, 140 *г* **XI**. К р-ру 3 *г* лимонной к-ты и 14 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ в 500 *мл* H_2O (pH ~6) добавляется водн. р-р 12 *г* **X**, 20 *г* хлоргидрата этиламина и р-р **XI**; воды добавляется до 1500 *мл*. Через 5 дней (~20° в темноте) выделяют пикрат **XII**, выход 26—29 *г*, т. пл. 190° (из ацетона). Из 15 *г* пикрата выделено 5,7 *г* **XII**. Р-р **XII** в разб. HCl обработан 250 *г* 3%-ной амальгамы Na 7 час. (при добавлении к-ты до кислой р-ции.) Получен **I**, выход 85%, т. пл. 87° (из эф.); хлоргидрат, т. пл. 219° (из сп.); пикрат,т. пл. 190° (разл., из сп.). Дипикрат N-этил-нор-тропинпинакона получен из маточных р-ров после выделения **I**, выход 0,15 *г*, т. разл. 300°. 5,7 *г* **I** в спирт. р-ре гидрировали над 1 *г* скелетного Ni, 8 час. 10 *ат*, 20°. Получен **III**, выход 45—50% (на **X**), т. пл. 79°; хлоргидрат, т. пл. 226°. Аналогично получены (перечисляются в-ва, выход на **X** в %, т. пл. в °С, т. пл. хлоргидрата в °С):**IV**, 28—30, 78, 234 (из сп. и 10% ацетона); **V** 36—38, 120, 300 (разл.). 3 *г* хлоргидрата **I** и 5 *мл* C_6H_5COCl, 1,5 часа при 120—130°. Получено 4,2 *г* хлоргидрата **II**, т. пл. 258° (разл., из ацетона); пикрат, т. пл. 162° (из сп.). Аналогично получены (перечисляются в-ва, выход в %, т. пл. хлоргидрата в °С, т. пл. пикрата в °С): **VI**, 90, 247 (разл.), 203 (из сп. и ацетона); **VII**, 93, 274 (разл.), 180; **VIII**, 90, 268 (разл.), 192 (из сп.). **XIII** получен из троповой к-ты с выходом 95%. 3 *г* хлоргидрата **I** и 6 *г* **XIII** нагревали 1 час при 100—110°. Получен хлоргидрат **IX**, выход 36%, т. пл. 180°. 5 *г* хлоргидрата тропина и 10 *мл* C_6H_5COCl нагревали 15 мин. при 100—110°, получено 6,0 *г* бензоилтропина, т. пл. 37°. Сообщение 2 см. Proc. Koninkl. nederl. akad. netecnsch. B, 1951, **54B**, 452.

Н. Ш.

54583. К изучению дегидроспартеина Винтерфельда. Ринк, Грёбель (Zur Kenntnis des Dehydrospartеins «Winterfeld». Rink Melanie, Groebel Hans Joachim), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 20, 557—558 (нем.)

Подтверждено положение двойной связи в дегидроспартеине (I), полученном при окислении спартеина (II) $Hg(CH_3COO)_2$, так же, как и то, что **I** может существовать в виде четвертичной аммонийной формы (**III**). Бисульфат **I**, т. пл. 217—219°, [α] *D* + 72,98 (вода) является производным **III**,так как в его ИК-спектре содержится полоса 5,93 μ (C=N—связь). Золотая соль **I**, т. пл. 151—152°; пикрат, т. пл. 146—147°. **III** р-цией Гриньяра превращен в соответствующие алкилспартеины. Метилспартеин, т. кип. 144°/1 *мм*, т. пл. 80°; дипикрат, т. пл. 117—119°; золотая соль, т. разл. 147—148°; ртутная соль, т. пл. 168°. Этилспартеин, т. кип. 120—122°/0,1 мм; дипикрат, т. пл. 110—112; ртутная соль, т. пл. 230—232°; золотая соль, т. пл. 157—159° (разл.). Соединения, полученные Винтерфельдом и Гофманном из лупанина и являющиеся $C_{(2)}$-алкилспартеинами, отличаются от описанных выше. Сообразно с этим двойная связь в **III** лежит между $N_{(1)}$ и $C_{(6)}$; могут образоваться только $C_{(6)}$-алкилспартеины. Двойная связь между N_1 и $C_{(10)}$ отпадает, так как она не может превращаться в C=C—связь.



К. У.

54584. Об алкалоидах *Amarillidaceae*. **Сообщение IX. О строении гемантидина. IX. Бойт, Штендер** (Über die Konstitution des Haemanthidins.(IX. Mitteilung über Amarullidaceen-Alkaloide. Boit Hans-G., Stender Wolfgang), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 161—163 (нем.)

Установлено, что гемантидин (I), выделенный ранее (см. сообщение VIII РЖХим, 1956, 16232; РЖХим, 1955, 43127), является N-десметилтацеттином. При метилировании **I** CH_3J получен тацеттин. Сообщение VIII РЖХим,1956, 16232.

Т. П.

54585. Об алкалоидах Amerillidaceae. **Сообщение X. Алкалоиды некоторых садовых форм.** *Narcissus pseudonarcissus* **и** *N. incomparabilis*. **Бойт, Эмке** (Die Alkaloide. einiger Gartensorten von *Narcissus pseudonarcissus* und *N. incomparabilis*. (X. Mitteilung über Amaryllidaceen-Alkaloide). Boit Hans-G., Ehmke Horst), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 163—167 (нем.)

Исследованы луковицы 7 садовых форм *Narcissus pseudonarcissus* и *N. incomparabilis*. Выделено 2 новых алкалоида: плувин (I) и нарциссамин (II). Получены следующие результаты (перечисляются название растений, содержание суммы алкалоидов в %, выделенные алкалоиды и их содержание в % от суммы): «Covent Garden», 0,13, **I**—0,5, **II**—9, галантамин (**III**)—18, ликоренин (**IV**)—4, галантин (**V**)—10, гемантамин (**VI**)—4, ликорин (**VII**)—0,3; «King Alfred», 0,15, **II**—4, **III**—20, **IV**—1, **V**—8, **VI**—27, **VII**—1; «Magnificence», 0,08, **I**—0,5, **II**—4, **III**—14, **VI**—29, **VII**—8; «Pluvius», 0,13, **I**—1, **III**—8, **V**—8, **VI**—13, **VII**—0,2, нарциссидин (**VIII**)—12; «Deanna Durbin», 0,11, **I**—1; **V**—8; **VI**—14, **VII**—35, **VIII**—15; «Van Sion» (*N. telamonius* var. *plenus* Hort), 0,08, **I**—0,5, **II**—1, **III**—23, **IV**—34, **V**—1, **VI**—15, **VII**—0,5, гомоликорин—2; «Twink», 0,09, **I**—0,5, **III**—4, **V**—0,5, **VI**—22, **VII**—62. Растения обрабатывали по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 16232). Смеси алкалоидов делили на фенольные и нефенольные и далее разделяли по силе их основности, а также хроматографически на $Al_2O_3 \cdot I$, $C_{17}H_{21}O_3N$,

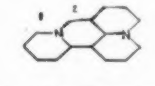
т. пл. 225° (разл., из ацетона). $[\alpha]^{22}D$ —140° (*c* 0,17; $CHCl_3$), 2 OCH_3; не содержит N—CH_3, иодгидрат, т. пл. 230° (разл., из воды); перхлорат, т. пл. 260° (разл., из воды); иодметилат, т. пл. 260—261° (разл., из CH_3OH); метоперхлорат, т. пл. 237—238° (из воды). **II**, $C_{16}H_{21}O_3N$, не содержит N — CH_3, т. пл. 195—196° (из ацетона, C_6H_6 или CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ 0° (*c* 0,25; $CHCl_3$); иодгидрат, т. пл. 159—160°; иодметилат N-метилнарциссамина, т. пл. 278—279° (разл., из CH_3OH); метоперхлорат N-метилнарциссамина, т. пл. 276° (разл., из воды). **Т. П.**

54586. Синтез производных матрина. I. О т и а й, М и н а т о (マトリン誘導體の合成・第1報. **落合英二**, 湊均), **藥學雜誌**, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 9, 914—917 (япон.; **рез.** англ.)

0,2 *г* декарбонилметилматринамина (**I**) и 0,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревали на водяной бане, подщелачивали Na_2CO_3 и экстрагировали эфиром, получили моноацетат **I**(**II**), т. пл. 123,5—124° (из петр. эф.). 2,8 *г* **I**, 100 *мл* ацетона 2,8 *г* 2,4-Cl (ClOC)C_9H_4N и 0,5 *г* K_2CO_3 кипятили 5 час., ацетон отгоняли и остаток растворяли в 10%-ной H_2SO_4, промывали эфиром, нейтрализовали Na_2CO_3 и экстрагировали эфиром, получили 2-хлорцинхониноилдекарбонилметилматринамид (**III**), выход 1,9 *г*, т. пл. 160—163° (из эф.), или 162—164° (из $CH_3COOC_2H_5$). 1,4 *г* **III** в 7 *мл* C_4H_9OH и C_4H_9ONa (из 0,1 *г* Na и 5 *мл* C_4H_9OH) нагревали 2 часа на водяной бане, спирт отгоняли в вакууме и остаток растворяли в небольшом кол-ве 5%-ной HCl, концентрировали в вакууме, подщелачивали NH_4OH, получили 2-бутоксицинхониноильное производное **III** (**IV**), выход 1,2 *г*, т. пл. 173,5—174° (из ацетона). Хотя структура **IV** подобна структуре нуперкаина, он не проявляет какого-либо местного анестезирующего действия. Конденсация **I** с 2-BrC_5H_4N или с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ дала только небольшое кол-во маслянистого продукта. Р-р 5,9 *г* метилового эфира N-метилматриновой к-ты в 60 *мл* эфира добавляли по каплям при 17—22° к 0,76 *г* $LiAlH_4$ в 60 *мл* эфира, перемешивали 30 мин., разлагали смесь 2 *мл* воды и осадок промывали эфирно-спирт. смесью, получили метилматриновый спирт (**V**), выход 3,8 *г*, т. пл. 82—83° (из петр. эф.), $[\alpha]^{12}D$ —35,52°; фенилуретан, т. пл. 269—272°; **V** CH_3J, т. пл. 177—178°. К р-ру 0,13 *г* **V** в 1 *мл* $CHCl_3$ добавляли по каплям р-р 0,6 *г* $SOCl_2$ в 2 *мл* $CHCl_3$, избыток $SOCl_2$, SO_2 и $CHCl_3$ удаляли в вакууме, остаток растворяли в малом кол-ве воды, подщелачивали Na_2CO_3, экстрагировали эфиром и нагревали на водяной бане. При перекристаллизации из ацетона получается гигроскопич. продукт циклизации матридинметилхлорид (**VI**), не растворимый в эфире, тогда как при экстракции $CHCl_3$ и его отгонке получается **V**. Р-р **VI** в ацетоне обработали KJ, получили матридилметилиодид (**VII**), т. пл. 238—239° (из ацетона-$CH_3COOC_2H_5$). Р-р **VI** в небольшом кол-ве воды обрабатывали Ag_2O (из 0,3 *г* $AgNO_3$ и 0,08 *г* NaOH), перемешивали 3 часа и получили маслянистый продукт, т. кип. 200—220°/5 *мм*. Хроматографировали на Al_2O_3, получили матридин, т. пл. 59—60°; пикрат, т. пл. 240—241° (разл.). 1,33 *г* **V**, $(C_6H_5)_2CHBr$ у 10 *мл* толуола и 1 *г* K_2CO_3 кипятили 3 часа, встряхивали с 5%-ной HCl, отфильтровывали, фильтрат подщелачивали Na_2CO_3 и экстрагировали эфиром, получили 2,1 *г* масла, р-р которого в петр. эфире хроматографировали на Al_2O_3; получили дифениловый эфир метилматринового спирта (**VIII**), выход 2 *г*, т. пл. 68—70°; **IX**·CH_3J, т. пл. 185—186°; **VIII**·$HClO_4$, т. пл. 178—181°; пикрат, т. пл. 220—222° (разл.); **VIII**·HJ, т. пл. 217—219° (разл.). Структура **VIII** аналогична структуре бенадрила, но **VIII** не обладает противогистаминной активностью. Р. К.

54587. Об алкалоидах *Leontice Ewersmannii* **BGE. III. Леонтин. Строение гетероциклического ядра. Платонова Т. Ф., Кузовков А. Д.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 283—285

Установлено, что изолентин (РЖХим, 1954, 19899) идентичен леонтину (**I**) (Юнусов С. Ю. и др., Ж. общ. химии, 1949, **23**, 1955), а также то, что **I** относится к алкалоидам группы матрина (**II**). Изолеонтан, полученный при восстановлении карбонильной группы в **I** каталитически с Pt или $LiAlH_4$, является (—)-изомером (+)-матридина (Schöpf и др., Naturwissenschaften 1951, **38**, 186), образующегося при гидрировании **II** с Pt при 70—90° в солянокислом р-ре. В основе **I** лежит ядро (—)-матридина. **I** отличается от **II** положением лактамного карбонила и конфигурацией асимметрич. центров. Предложены 3 возможные ф-лы **I**. В **I** в положении 2, 6 или 8 стоит карбонильная группа. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 29042. Т. П.



54588. Алкалоиды *Buphane Fischeri* **Baker Р е н ц, Ш т а у ф ф а х е р, З е б е к** (Die Alkaloide von *Buphane Fischeri* Baker. R e n z J., S t a u f f a c h e r D., S e e b e c k E.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1209—1222 (нем.)

Из луковиц растений *Buphane Fischeri* Baker сем. амариллисовых выделено 0,4—0,5% смеси оснований (на свежее растение), из которых получено 3 новых алкалоида: буфанамин (**I**), буфанидрин (**II**) и буфанизин (**III**), а также ранее известные амбеллин, кринидин и ликорин. **I**, $C_{15}H_{13}N$— (O_2CH_2) — (OH) — (OCH_3), сильное основание, т. пл. 184—186° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —205° (*c* 0,69; сп.); перхлорат, т. пл. 232—234°, $[\alpha]^{20}D$ —154° (*c* 0,35; сп.). **II**, $C_{15}H_{13}$ — N — (O_2CH_2) — (OC — $H_3)_2$, аморфное основание, $[\alpha]^{20}D$ + 1,5° (*c* 0,63; сп.); перхлорат, т. пл. 240—242° (из ацетона-эф.; 1 : 1); $[\alpha]^{20}D$ + 5,5° (*c* 0,7, сп.); бромгидрат, т. пл. 195—197° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ + 5,6° (*c* 1,08; сп.); роданид, т. пл. 200—202° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ + 8,1° (*c* 0,86; сп.). **III**, $C_{15}H_{14}N(O_2CH_2)$ — — (OCH_3), т. пл. 122—124° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 26° (*c* 0,76; сп.). Содержание алкалоидов в %: **I** 0,25, **II** 0,19, **III** 0,02. Сравнение спектров и данные анализов делают вероятным предположение, что алкалоиды *B. F. Fischeri* относятся к группе фенантридина. Б. Д.

54589. 6-замещенные Δ^6-дезоксиморфинов. Б р а у н, Р а с м у с с е н, П е й н, П ф и с т е р (6-Substituted Δ^6-desoxymorphines. B r o w n H. D., R a s m u s s e n I. M., P a y n e G. B., P f i s t e r K a r l), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 24, 6238—6241 (англ.)

Дегидратация 6-метилдигидроморфина (**I**) приводит к 6-метил-Δ^6-дезоксиморфину (**II**), обладающему, по предварительным данным, ценным болеутоляющим действием. **I** получен (Small L., Rapoport H., J. Organ. Chem., 1947, **12**, 284) при действии 2,2—2,5 *экв* CH_3Li на 1 моль дигидроморфинона (**III**), выход 50—60%, т. пл. 209—210° (из ацетона). Аналогично из 10 *г* **III** и 0,11 моля C_2H_5Li получен 6-этилдигидроморфин (**IV**), выход 6 *г*, т. пл. 212—213° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ — 141° (*c* 1; сп.); бромгидрат, т. пл. 291—297° (разл., из сп.-эф.). Из 17,1 *г* **III** и 0,2 моля C_4H_9Li при 0° получено 4,5 *г* 6-бутилдигидроморфина (**V**), т. пл. 175°, $[\alpha]^{25}D$ —150° (*c* 1; сп.); хлоргидрат, т. пл. 320—330° (разл.); выделено также 3,5 *г* **III**. 18 *г* **III** добавлено к избытку C_6H_5Li при 0°, получено 9,5 *г* 6-фенилдигидроморфина (**VI**), т. пл. 138—140°, $[\alpha]^{25}D$ —126° (*c* 1; сп.); хлоргидрат, т. пл. 276—281° (разл., из сп.-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —104° (*c* 0,5). При кипячении **I** с $SOCl_2$ в $CHCl_3$ выход **II** не превышает 20—30%. Конц. HCl не дегидратирует **I**, но дегидратирует **VI**. 1 *г* **VI** добавлен к 10 *мл* конц. HCl при 15—20°, через 48 час. выделено 0,4 *г* 6-фенил-Δ^6-дезоксиморфина (**VII**), т. пл. 152—154°, сублимируется 165°/0,1 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ — 341° (*c* 1; сп.); хлоргидрат, т. пл. 271—276°. **I** с $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N дает 3-ацетил-

6-метилдигидроморфин (**VIII**), т. пл. 166° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ —231° (*c* 1; абс. сп.). Р-р 3 *г* **I** в 20 *мл* C_5H_5N, 1,5 *мл* C_2H_5OCOCl, смешивали при 0° и выдерживали 16 час. при ~20°, получено 3 *г* 3-карбэтокси-6-метилдигидроморфина (**IX**), т. пл. 120—121°, $[\alpha]^{25}D$ —216° (*c* 1; сп.). Аналогично из **I** и CH_3OCOCl получен 3-карбометокси-6-метилдигидроморфин (**X**), т. пл. 141° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ —241° (*c* 1; сп.). К 2,7 *г* **IX** в 100 *мл* абс. $CHCl_3$ добавлено 3 *мл* $SOCl_2$, 16 час. кипения; продукт р-ции омылен р-ром 1 *г* KOH в 50 *мл* спирта в атмосфере N_2; после 30 мин. нагревания получен **II**, т. пл. 235—237° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —215° (*c* 1; сп.); хлоргидрат, т. пл. 288—289° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —186° (*c* 1; сп.) бромгидрат, т. пл. 293—297° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —167°; *c* 0,6; CH_3OH); иодметилат, т. пл. 290—291° (из сп.). Аналогично из **X** получен **II** с выходом 60%. К 2,4 *г* **X** в 25 *мл* C_5H_5N при 0° добавлено 2 *мл* $SOCl_2$, через 16 час. при ~20° выделен 3-карбометокси-6-метил-Δ^6-дезоксиморфин, 1,8 *г*, т. пл. 135—140°. 1 *г* 6-метил-Δ^6-дезоксикодеина, р-р C_2H_5ONa (из 4 *г* Na и 100 *мл* спирта), нагревание в бомбе 30 час. при 150°, получено 0,2 *г* **II**. Р-р 0,283 *г* **II** в 25 *мл* 5%-ной H_2SO_4 восстановлен с Pt (из 100 *мг* PtO_2), получено нестойкое основание, хлоргидрат, т. пл. 253—257°. 0,64 *г* **II** в 20 *мл* C_5H_5N обработаны 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получен 3-ацетил-6-метил-Δ^6-дезоксиморфин (**XI**), 0,44 *г*, т. пл. 169° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ —229° (*c* 1; сп.); хлоргидрат, т. пл. 285—290°. Дегидратация **VIII** $SOCl_2$ в C_5H_5N дает **XI**, выход 50%. Продукт р-ции 1,7 *г* **IV**, 1 *мл* C_2H_5OCOCl в C_5H_5N кипятили 16 час. с 1 *мл* $SOCl_2$ и 50 *мл* абс. $CHCl_3$; омыление дает 6-этил-Δ^6-дезоксиморфин (**XII**), выход 40%, т. пл. 122—124° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —185° (*c* 1; сп.); бромгидрат, т. пл. 277—284° (разл., из сп.-эф.). Из **V** аналогично получен 6-бутил-Δ^6-дезоксиморфин (**XIII**), выход ~70%, т. пл. 167—169° (из $CH_3COOC_2H_5$), $\alpha^{25}D$ —215° (*c* 1; сп.). Из 5 *г* **VI**, 25 *мл* C_5H_5N+10%-ный избыток C_2H_5OCOCl получен 3-карбэтокси-6-фенилдигидроморфин (**XIV**), 5,08 *г*, т. пл. 175—176°, $[\alpha]^{25}D$—213° (*c* 1; сп.). 1 *г* **I** обработан избытком CH_3Li при 0—5°, а затем избытком $(CH_3CO)_2O$, кипячение 30 мин. и 16 час. при ~20°, получен 3,6-диацетил-6-метилдигидроморфин, выход 0,54 *г*, т. пл. 181—182° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —82° (*c* 1; абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 283—286° (разл., из сп.-эф.). **II** вызывает у крыс полное обезболивание на короткое время в дозе 63γ / *кг*, ацетилирование **II** сокращает время действия, почти не влияя на активность. Болеутоляющее действие **XII** и **XIII** немного, а **VII** значительно слабее, чем у **II**; **VIII** активен, но токсичен; **XIV** в 8 раз слабее **VIII**. Замещение фенила на алкил в дигидроморфинах значительно снижает активность. Н. Ш.

54590. Неопинон. Конрой (Neopinone. Conroy Harold), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5960—5966 (англ.)

Показано, что каталитич. гидрирование 14-бромкодеинона (**I**) с Pd/C приводит к неопинону (**II**) — кетону, соответствующему опийному алкалоиду неопину (**III**). При этом, повидимому, одновременно происходит разрыв связи $C_{(14)}$—Br и присоединение водорода к $C_{(7)}$ с миграцией двойной связи из положения $C_{(7)}$—$C_{(8)}$ в положение $C_{(8)}$—$C_{(14)}$. Строение **II** подтверждено восстановлением его $NaBH_4$ в **III**; таким образом, впервые осуществлен синтез **III**. При взаимодействии с $NaBH_4$ **I** также дает **III** (через промежуточный 14-бромкодеин (**IV**)). Исходный **I** получен новым методом — р-цией тебаина (**V**) с N-бромсукцинимидом (**VI**). При кипячении с активированным углем в этилацетате **II** изомеризуется в кодеинон (**VII**), выход 54%. В щел. р-рах **II** через некоторое время образует димер (**VIII**), строение которого установлено по УФ- и ИК-спектрам. Прибавление **VII** к р-ру повышает выход **VIII** вдвое; этим окончательно доказано строение **VIII**, установлена одинаковая с **VII** стереоконфигурация при $C_{(14)}$ и определен механизм димеризации. При длительном действии на **II** водн. $KHSO_4$ получена смесь **VII** и 8-окси-7,8-дигидрокодеинона (**IX**). В аналогичных условиях тебаинон-В (**X**) изменяет конфигурацию при $C_{(14)}$; из этого сделан вывод о влиянии кислородного мостика на устойчивость $C_{(14)}$-стереоизомеров. Р-ция водн. $KHSO_4$ с **V** также привела к смеси **VII** и **IX**, причем **II** не является промежуточным соединением в превращении **V**→**VII**. Иодметилат **II** (**IIa**) при обработке водно-метанольным $NaHCO_3$ или кипячении с водн. спиртом расщепляется, давая вместо обычных продуктов фиолетовое в-во, анализ и УФ-спектр которого лучше всего соответствуют строению хинона (**XI**). К суспензии 62,2 *г* **V** в 200 *мл* смеси (2 : 1) ацетона и воды приливают при перемешивании за 15 мин. р-р 37 *г* **VI** в 400 *мл* той же смеси (при 15—18°), добавляют через 30 мин. 1 *л* воды, продолжают перемешивание еще 1 час при 20° и 2 часа при 0—5° и отфильтровывают **I**, выход 85%. Р-р 58 *г* **I** в 300 *мл* $CHCl_3$ и 20 *мл* CH_3OH гидрируют при 25° в присутствии 5 *г* 10%-ного Pd/C до поглощения 1 моля H_2, выделяют **II**, выход 81%, т. пл. 132—133° (из этилацетата), $[\alpha]^{23}_D$ —9,8° (*c* 0,713; хлф.); сольват $II \cdot CHCl_3$, т. пл. 92° (разл., из хлф.-этилацетата); $IIa \cdot H_2O$, т. пл. 154° (разл.). 2 *г* **II**, 32 *мл* CH_3OH, 0,6 *г* $NaBH_4$ выдерживают 90 мин. при 25°, выделяют **III**; бромгидрат **III**, т. пл. 284—286° (разл., из водн. сп.). Р-р 1,5 *г* $NaBH_4$ в 10 *мл* воды прибавляют к суспензии 5,0 *г* **I** в 50 *мл* CH_3OH, 10 мин. при 0—5°, перемешивают еще 5 мин., выпадает осадок **IV**, выход 76%, т. пл. 150° (из хлф. при 25°, осаждение прибавлением ацетона). 1 *г* **IV** 1 *г* $NaBH_4$, 15 *мл* водн. CH_3OH (1 : 2), 90 мин. при 40°, выделяют **III**. Смесь 2 *г* $II \cdot CHCl_3$ с 20 *мл* C_6H_6 и р-ра 1 *г* KOH в 15 *мл* воды перемешивают в атмосфере N_2 1 час, получают **VIII**, выход 60%, т. пл. 245° (разл., из хлф.-эф.). При добавлении к исходной смеси 1 *г* **VII** выход **VIII** составил 106% (на **II**). Р-р 2 *г* **IIa** и 0,5 *г* $NaHCO_3$ в 20 *мл* водн. CH_3OH (1 : 1) перемешивают 2 часа при 40—50°, разбавляют 100 *мл* воды, выдерживают до образования осадка, который растворяют с $CHCl_3$ и хроматографируют на флоризиле (500 *г*), $CHCl_3$-CH_3OH вымывают **XI**, выход 25 *мг*, температура плавления 183° (из водн. CH_3OH). Л. Н.

54591. Об алкалоидах растений семейства маковых. Платонова Т. Ф., Массагетов П. С., Кузовков А. Д., Уткин Л. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 173—180

Исследованы алкалоиды 11 видов растений семейства маковых, выделено 8 новых алкалоидов — фумаридин (**I**), фумарамин (**II**), фумаринин (**III**), фумаритин (**IV**), фумвайлин (**V**), пагибрин (**VI**), ремеридин (**VII**) и хелидамин (**VIII**). Ниже перечисляются названия растений, содержание суммы алкалоидов (СА) и отдельных алкалоидов в %; *Fumaria schleicheri* Soy Will. 0,47, протопин (**IX**) —0,05, **I** —0,01, **II** —0,01, **III** —0,005, **IV** —0,002; *Fumaria micrantha* Lag., 0,6, **IX** — 0,08, **II** — 0,01; *Fumaria vaillantii* Loisl, 0,7, **IX** —0,06, **I** —0,005, **V** —0,007; *Papaver hybridum* L., 0,12, **VI** —0,03; *Papaver pavoninum* Schrenk, 0,1, α-аллокриптопин (**X**) —0,002,

IX —0,002, **VII** — 0,002; *Roemeria hybrida* (L.) D. C. (*P. h.*), 0,8, **XI** —0,004, **VII** —0,02; *Glaucium corniculatum* (L.) Curt, 1,0, **IX** —0,03; **X** —0,3, *Glaucium flavum* Grantz, 2,0, глауцин —0,4; *Glaucium squamigerm* Kar et Kir, 3,6, **IX** —0,5, коридин — 1,8, **X** —0,2; *Chelidonium majus* L., 0,7, сангвинарин (**XI**), хелеретрин (**XII**), хелидонин (**XIII**) —0,06, **IX** —0,04, **VIII** —0,06; *Hupecoum pendulum*, 0,15, **IX** —0,03. Из растений, смоченных водн. р-ром NH_3, алкалоиды экстрагировали $C_2H_4Cl_2$. Смесь алкалоидов из *F. schleicheri*, *F. micrantha* и *F. vaillantii* разделяли хроматографированием на Al_2O_3 из р-ра в $CHCl_3$ при вымывании $CHCl_3$ или смесью $CHCl_3 + CH_3OH$. **I** — в-во желтого цвета, $C_{23}H_{26}O_5N_2$, т. пл. 190—191° (из CH_3OH); тартрат, т. пл. 217° (из 80%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 213—214° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 204—205° (из сп.); иодметилат, т. пл. 247—248° (из сп.). **II** — в-во желтого цвета, $C_{21}H_{22}O_5N_2$, т. пл. 223—224°; тартрат, т. пл. 200° (из 50%-ного сп.); бромгидрат, т. пл. 258—260° (из 75%-ного сп.). **III** — в-во желтого цвета, $C_{16}H_{15}O_4N$, т. пл. 189—190° (из сп.-хлф.); оксалат, т. пл. 213° (из 25%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 255—257° (из сп.-эф.). **IV**, $C_{20}H_{21}O_5N$, т. пл. 157—159° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 224° (из сп.-эф.); бромгидрат, т. пл. 219° (из сп.). **V**, $C_{20}H_{19}O_6N$, т. пл. 180,5—181,5° (из ацетона), $[\alpha]D$ —44,4° (*c* 4,4; $CHCl_3$); хлоргидрат, т. пл. 212° (из сп.), Из СА из *P. h.* выделен труднорастворимый в воде бромгидрат **VI**, $C_{22}H_{30}O_4N_2 \cdot 2HBr$, т. пл. 204° (из воды), $[\alpha]^D + 44,6°$ (*c* 0,83; вода); основание аморфное; иодгидрат **VI**, т. пл. 200° (из воды). СА. из *R. h.* растирали с CH_3OH для отделения **IX**, из маточного р-ра выделен хлоргидрат **VII**, т. пл. 258—260° (из воды); **VII**, $C_{31}H_{39}O_5N_3$, т. пл. 228—230° (из ацетона). Из СА из *R. h.* выделено также основание с т. пл. 230°. **VIII** выделили, использовав его нерастворимость в CH_3OH. **VIII**, $C_{19}H_{19}O_4N$, т. пл. 204—205° (из сп.-хлф.), $[\alpha]^D$ —316,9° (*c* 4,4; $CHCl_3$); хлоргидрат, т. пл. 254—256°; подметилат, т. пл. 275°. Т. П.

54592. Алкалоиды *Lycopodium selago* L. **Ахматович О., Родевальд В.**, Бюл. Польской АН, 1955, отд. 3, **3**, № 10, 549—551; Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3, **3**, № 10, 553—555 (англ.)

Установлено, что «сырой алкалоид» из *Lycopodium selago*, названный ранее селагином (Muszyński J., Farmacja Polska, 1946, **10**, 11; Quaterly J. Pharmacy a. Pharmacol., 1948, **21**, 34), содержит 4 кристаллич. алкалоида: ликоподин (0,053% на сухое в-во растения, 74,4% суммы алкалоидов (СА), акрифолин (0,002% на сухое в-во, 3,1% СА); алкалоид L8, найденный ранее в *L. annotinum* (Manske R. H. F., Marion L., Can. J. Res, 1943, **21**, 92), (0,001% на сухое в-во, 1,8% СА) и изомер клаватина, названный авторами псевдоселагином (**I**) (0,015% на сухое в-во, 20,7% СА), т. пл. 163° (из ацетона), $[\alpha]^{19}D$ —42,7°; хлоргидрат, т. пл. 307°; иодгидрат, т. пл. 314°; перхлорат, т. пл. 295°; иодметилат, т. пл. 279°; хлорметилат, т. пл. 268°; приведена кривая поглощения **I** в УФ-области. Б. Б.

54593. Алкалоиды китайского растения Pai-pu. **Чжу Жэнь-хун, Ян Бао-цзин** (中藥百部中的植物鹼 .II. 對葉百部和直立百部的植物鹼. 朱任宏, 楊保津), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim.sinica, 1955, **21**, № 2, 173—177(кит.; рез. англ.)

Подвергались изучению два вида китайского растения Pai-pu: *Stemona sessilifolia* и *S. tuberosa*, последний идентифицирован на основании выделения из него известного алкалоида туберостемонина (**I**). Найдено, что **I** легко выделяется из смеси алкалоидов в виде иодгидрата с т. пл. 252°. Из *S. sessilifolia* выделен новый алкалоид сессилистемонин, $C_{25}H_{35}O_7N$, т. пл. 172°, $[\alpha]^9 D + 122,5°$ (*c* 1; CH_3OH); пикрат, т. пл. 165°; перхлорат, т. пл. 201—205°; иодметилат, т. пл. 231—232°; пикролонат, т. пл. 236°. Л. А.

54594. Новый алкалоид калистегин и нейтральное вещество из китайского растения Chin-kuo-lan (*Calystigia hydraceae*). **Чжу Жэнь-хун, Цзян Юхэ** (金果欖中的植物鹼及中性物質. 朱任宏, 蔣幼和), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 2, 168—172 (кит.; рез. англ.)

Из *C. hydraceae* выделен новый алкалоид калистегин (**I**) и нейтр. в-во (**II**). **I**, $C_{25}H_{23}O_6N$, т. пл. 203° (из ацетона-эф.); пикрат, т. пл. 220°; нитрат, т. пл. 233—234°; хлоргидрат, т. пл. 230°; бромгидрат, т. пл. 232°; перхлорат, т. пл. 268°; иодметилат, т. пл. 238°. **II**, $C_{14}H_{16}O_4$, т. пл. 191° (из $CHCl_3$-сп.), $[\alpha]^D + 32°$ (хлф.); не содержит OCH_3- и CO-групп, с бромом в CH_3COOH образует монобромид $C_{14}H_{15}O_4Br$, т. пл. 214°. Л. А.

54595. Чандрин. Ракшит (Chandrine. Rakshit Bithika Miss), Indian Pharmacist, 1954, **9**, № 7, 226—227 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 16234. Л. А.

54596. Химия витамина А. XXV. Геометрические изомеры альдегида витамина А и изомер его аналога из α-ионона. Робсон, Блум, Дитерл, Коли, Бакстер (Chemistry of vitamin A. XXV. Geometrical isomers of vitamin A aldehyde and an isomer of its α-ionone analog. Robeson C. D., Blum W. P., Dieterle J. M., Cawley J. D, Baxter J. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4120—4125 (англ.)

Окислением соответствующих спиртов MnO_2 получены изомеры альдегида витамина А (**I**): *транс*- (все положения), 2-*цис*-, 2,6-*ди-цис*- и 6 *цис*-**I** и ряда их производных. Для неоретинена-б предложена структура 2,4-ди-*цис*-**I**. Из α-ионона синтезирован *транс*-α-**I**. Впервые получены: α-**I** и 2,6-ди-*цис*-**I**. К р-у 2 *г* витамина А (**II**) (2,6-ди-*цис*-) в 20 *мл* петр. эфира добавляют 14 *г* активной MnO_2. Через 20 час. (20°, в темноте) выливают на 25 *г* Na-Al-силиката, промытого 50 *мл* ацетона и петр. эфиром); вымывают петр. эфиром, выход 2,6-ди-*цис*-**I** 68%, т. пл. 47—49° и 84—85° (две формы, из петр. эф., —25°); 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 209°; выходы других изомеров **I** (после окисления и хроматографии, и после кристаллизации, в %): *транс*-**I** 73, 80, 2-*цис*-**I** (нео-) 70, 79, 6-*цис*-**I** 77, 61, α-**I**, выход 0,6 *г* из 2,5 *г* смеси изомеров. *Транс*-**I** диморфный, т. пл. 57 и 65°, метилникотиний-*n*-толуолсульфонатгидразон, т. пл. 192,5°; ДФГ, т. пл. 211°; (из этилацетата); шиффово основание с сульфаниламидом, т. пл. 162°; шиффово основание с *n*-аминоазобензолом, т. пл. 138,5°. 6-*цис*-1, т. пл. 64°; ДФГ, т. пл. 189°, семикарбазон (СК), т. пл. 192° (из сп.). 2,4-ди-*цис*-**I**, т. пл. 64,5° (см. РЖХимБх, 1956, 2211); 2-*цис*-**I**, т. пл. 77°, α-**I** т. пл. 85,5, СК, т. пл. 195°; ДФГ, т. пл. 185°. Приведены и обсуждены данные и кривые УФ- и ИК-спектров изомеров **I** и их производных. С $SbCl_3$ 5 изомеров **I** дают синюю окраску, $\lambda_{макс}$ 664 *мμ* ($E^{1\%}_{1\,см}$ 3470—3498), а α-**I** — красную окраску, $\lambda_{макс}$ 561 *мμ* ($E^{1\%}_{1\,см}$ 4420). Обработка *транс*-,2-*цис*-,6-*цис*- или 2,6-ди-*цис*-**I** $C_5H_5N \cdot HCl$ (**III**) + α-токоферол (антиокислитель) в метилэтилкетоне (кипячение 0,5—1,5 часа) приводит к смеси изомеров с преобладанием *транс*-**I**. При изомеризации с J_2 в C_6H_6 в темноте (в скобках — на рассеянном свету) образуется из *транс*-**I** смесь *транс*-**I** и 2-*цис*-**I**; 70 : 30 (также немного 6-*цис*-**I**); из 2,6-ди-*цис*-**I** — 25% 6-*цис*-**I** (смесь равных кол-в 6-*цис*-, 2,6-ди-*цис*- и *транс*-**I**); из 2,4-ди-*цис*-**I** — *транс*-**I** (смесь 55% *транс*-**I** и меньших кол-в 2-*цис*- и 6-*цис*-**I**). Изомеризация α-**I** протекает труднее, чем у других изомеров **I**. Скорость р-ции 2,4-ди-*цис*-**II** с малеиновым ангидридом (J. Amer. Chem. Soc. 1947, **69**, 136) указывает на присутствие *цис*-связи в положении 2 или 4. Часть XXIV см. РЖХим, 1956, 36001. А. Л.

54597. Строение «вещества X» — продукта окисления β-каротина. Гроб, Бютлер (Zur Konstitution eines Oxydationsproduktes (Substanz X) des β-Carotins. Grob E. C., Bütler R.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1657—1659 (нем.)

При действии H_2O_2 и OsO_4 на β-каротин образуется «в-во X» $C_{27}H_{36}O$ (**I**). Семикарбазон **I**, т. пл. 215—217° (приведены данные УФ-спектра). При окислении **I** получено CH_3COOH: с $KMnO_4 + Na_2CO_3$ 3 *экв*, а с CrO_3 — 4 *экв*. Очевидно, **I** является β-*апо*-10′-каротиналем. В. Н.

54598. Новый синтез пиридоксина. Эльминг, Клаусон-Кос (A new synthesis of pyridoxine. Elming Niels, Clauson-Kaas Niels), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 1, 23—26 (англ.)

Описан синтез пиридоксина $\overline{N = C(CH_3)C(OH) = C(CH_2OH) - C(CH_2OH) = CH}$ (**I**) из фурана (**II**) (РЖХим, 1956, 16080). Из **II** и $C_2H_5OOCC \equiv CCOOC_2H_5$ по описанному способу (Alder K., Rickert H. F., Ber., 1937, **70**, 1354) получен диэтиловый эфир фурандикарбоновой-3,4 к-ты (**III**), выход 62%, т. кип. 154—157°/13 *мм*, n_D^{25} 1,4690. **III** восстановлен действием $LiAlH_4$ в эфире в 3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фуран (**IV**), выход 83%, т. кип. 88—90°/0,1 *мм*, т. пл. 30—32° (из эф., испр.), n_D^{25} 1,4672. Нагревание **IV** в присутствии эфирата BF_3 с $(CH_3CO)_2O$ (10 мин., 85—90°) привело к 2-ацетил-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фурану (**V**), выход 72%, т. кип. 127—129°/0,1 *мм*, т. пл. 51—53° (из эф.); оксим (**VI**), выход 90%, т. пл. 79—81° (из эф.) Гидрированием 2,5 *г* **VI** в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (0,4 *г* скелетного Ni, 100 *ат* H_2, 70—80°, 1 час) получен 2-(α-ацетамидоэтил)-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фуран (**VII**), выход 91%, т. пл. 95—96° (из бзл.-эф.). Другая форма **VII**, т. пл. 66—68° (из эф.) выделена при кристаллизации полученной фракции 170—190° / ~0,1 *мм*. Р-р 2,5 *г* **VII** и 0,3 *г* NH_4Br в 20 *мл* CH_3OH подвергнут электролизу (т-ра бани —21°, 0,8 часа, 0,5—0,7 *а*, 6,2—6,5 *в*). После прибавления CH_3ONa (из 0,458 *г* Na и 5 *мл* CH_3OH), NH_3 и CH_3OH удалены в вакууме, и смесь кипятили 21 час с 8,5 *мл* 3 н. NaOH; в-во, экстрагированное эфиром (48 час.) после удаления р-рителя, кипятили 20 мин. с 15 мл 1 н. HCl, получен хлоргидрат **I**, выход 76%, т. пл. 207—209° (разл., из сп.). Г. К.

54599. К изучению витамина B_{12}. Гарберс, Шмид, Каррер (Zur Kenntnis des Vitamins B_{12}. Garbers C. F., Schmid H., Karrer P.), Helv chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1490 (нем.)

При окислении продукта гидролиза витамина B_{12} (**I**) с помощью $KMnO_4$, кроме ряда к-т (РЖХим, 1953, 8555, 1955, 19075), образуется также ацетон. Из «к-ты B» (**II**), выход 25 *мг* (из 1 *г* **I**), вновь получен ангидрид $C_9H_{12}O_5$, ИК-спектр которого в жидком парафине (1852, 1765, 1732, 3300 $см^{-1}$) указывает на существование слабой меж- или внутримолекулярной ассоциации между CO-группами ангидридного цикла и -COOH. Р-р **II** в воде и ацетоне оптически неактивен. Повидимому, **II** является *d*, *l*-α,α,-диметил-β-карбоксиадипиновой к-той. Г. С.

54600. Синтез кинуренина, меченного C^{14}. Бутенандт, Бекман (Synthese eines radioaktiv markierten Kynurenins (C^{14}). Butenandt Adolf, Beckmann Rüdiger), Suomalais. tiedeakat. toimituks, 1955, Sar. A II, № 60, 275—284 (нем.)

Разработан синтез меченого кинуренина (**I**) C^{14} (см. Бутенандт и Хиллман Z. f. Naturforsch. 1950, **5b**, 444). $BaC^{14}O_3$ превращали в $KC^{14}N$(**II**) (РЖХим, 1955, 11266) с помощью Zn-пыли, металлич. Na и NH_3. Из **II** и *o*-нитроанилина (**III**) получали нитрил *o*-нитробензойной к-ты (**IV**) (Hodgson, Heyworth, J. Chem. Soc., 1949, 1131) диазотированием **III** и далее по р-ции Зандмейера). **IV** извлекали C_6H_6 и очищали хроматографированием на Al_2O_3. Из 350 *мг* **III** получали 276 *мг* **IV**, т. пл. 104—107°. Омылением **IV** в ацетоне 30% H_2O_2 в среде KOH (1 час при 40° и $1^1/_2$ часа при 60°) получали *o*-нитробензамид C^{14}. Амид превращали в к-ту действием 30%-ной H_2SO_4 и 8%-ного р-ра $NaNO_2$ на холоду (2 часа при 0°, 2 часа при 40° и 4 часа при легком кипячении). Образовавшуюся *o*-нитробензойную к-ту (**V**) извлекали этилацетатом, р-ритель выпаривали, остаток растворяли в 2 н. Na_2CO_3 и осаждали конц. HCl. Для более полного извлечения активной **V** в маточный р-р прибавляли обычную **V**. Даже после 3-кратного добавления обычный **V** фильтрат содержит C^{14}. Поэтому **V** из последнего фильтрата извлекали этилацетатом и употребляли в последующих синтезах; выход **V** 45%, т. пл. 149°. **V** превращали в *o*-нитробензоилхлорид C^{14} (**VI**) нагреванием с $SOCl_2$. **VI** растворяли в эфире и переводили в *o*-нитроацетофенон (**VII**) (Walker, Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **58**, 1386) конденсацией с Mg-этоксималоновым эфиром и декарбоксилированием полученного *o*-нитробензоилмалонового эфира. Очистка **VII** перегонкой в вакууме дает плохие выходы, поэтому р-ры **VII** в петр. эфире хроматографированы на Al_2O_3. Элюирование вели смесью бензол-петр. эфир (1 : 1) и бензолом; выход **VII** 82%. Для превращения **VII** в $NO_2C_6H_4C^{14}OCH_2COCOOR$ (**VIII**) смесь **VII** и $(C_2H_5OOC)_2$ приливали при охлаждении в эфир. р-р металлич. Na. Через 24 часа при 0° продукт р-ции измельчали на холоду и подкисляли 2 н. H_2SO_4. Выпавший **VIII** промывали водой и возгоняли при 60—70° и 10^{-3} *мм* Hg; выход **VIII** 84%, т. пл. 86—88°. **VIII** переводили в α-оксим (**IX**) действием $NH_2OH \cdot HCl$ и CH_3COOK в этаноле (50°—60°, 3—4 часа). Добавляли воду до помутнения, охлаждали и вызывали кристаллизацию (трением стеклянной палочкой). Фильтрат сгущали в вакууме и вновь охлаждали. Эту операцию повторяли 4—5 раз; выход **IX** 82%, т. пл. 98—99°. **I** получали из **IX** гидрированием на скелетном Ni в этаноле при 65°. Фильтрат сгущали в вакууме в атмосфере N_2 и омыляли взбалтыванием 3—4 часа с водн. взвесью $Ba(OH)_2$. Барий осаждали 2 н. H_2SO_4. Фильтрат упаривали в вакууме в атмосфере N_2 до начала кристаллизации и высаживали сернокислую соль **I** при —12° спиртом. Выход сульфата **I** 68%, выход на $BaC^{14}O_3$ 18%; т. пл. сульфата **I** 182° (разл.); активность 0,7 *мкюри/ммоль*. А. Р.

54601. Об оксилизине. Цан, Умлауф (Über Oxylysin. Zahn H., Umlauf E.), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1954, **297**, № 3—6, 127—145 (нем.)

Синтезирован оксилизин (**I**) по схеме: HR (**III**) + $CH_2 = CH - CHO \rightarrow OCHCH_2CH_2R$ **IV** $\xrightarrow{CH_3NO_2} NO_2CH_2CHOHCH_2CH_2R$ **II** $\xrightarrow{H_2} NH_2CH_2CHOHCH_2CH_2R$ **V** $\xrightarrow{HCl} NH_2CH_2CHOHCH_2CH_2CHNH_2COOH$ **I** $R = -C(COOC_2H_5)_2NHCOCH_3$. В реакционной смеси обнаружены также аспарагиновая и глутаминовая к-ты, гидроксиламин и гидроксамовая к-та, образующиеся, повидимому, при гидролизе ацетамино-(γ-окси-δ-нитро-*н*-бутил)-малонового эфира (**II**). Получен ряд неописанных ацилпроизводных **I**. При действии HJ на **I** восстановления OH-группы не происходило, а образовалась, вероятно, α, ε-диамино-δ-иод-*н*-капроновая к-та. **I** дает положительную биуретовую р-цию Не удалось получить метиловые и этиловые эфиры **I** и его ацетильных производных. Ацетаминомалоновый эфир (**III**) получен из изонитрозомалонового эфира восстановлением Zn-пылью в CH_3COOH, выход 73,3%, т. пл. 95,5° (из сп.). γ-Ацетамино-γ,γ-дикарбэтоксимасляный альдегид (**IV**) получен по описан-

ному методу (Warner D. T., Moe O. A., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3918), выход 76%, фенилгидразон, т. пл. 140° (из водн. сп.). **II** получен также по известному методу (van Zyl G. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1765) и очищен повторным упариванием спирт. р-ра в вакууме, выход 70,3%, т. пл. 77° (из *изо*-C_3H_7OH). При кипячении 0,29 моля **II** с 50 *мл* 4 н. HCl 30 час. или вофатитом P в р-ре обнаружены NH_2OH аспарагиновая, глутаминовая и гидроксамовая к-ты. Ацетамино-(γ-окси-δ-амино-*н*-бутил)-малоновый эфир (**V**) и хлоргидрат **I** (**VI**) получены также по van Zyl G. и др. 110,5 *г* **V** обрабатывали 500 *мл* 3 н. HCl 20 час. при 100°; р-р упарен в вакууме до сиропа, разбавлен водой до 3 *л* и обработан 400 *г* амберлита IR =4B для удаления хлор-иона, а фильтрат обработан 20 *г* карбораффина при 6° 1 день. К р-ру (4 *л*) добавлен (90°) 1 моль пикриновой к-ты; через 50 мин. декантированный мутный р-р обработан 2 *г* карбораффина и упарен в вакууме до помутнения. Дробной кристаллизацией получено 10 фракций, исследованных на однородность хроматографией на бумаге; из них выделен оксилизиндипикрат (**VII**), выход 45,2%, т. пл. 195° (разл.; из воды). Из **VII** действием HCl получен **VI**, выход 41,2%. 200 *мг* **VI** и 240 *мг* пикриновой к-ты (0°, 2 дня) дали монопикрат **I**, выход 89%, т. пл. 235° (из водн. сп.); монопикролонат, т. пл. 210° (разл., из водн. CH_3OH); дифлавианат, т. пл. 255° (разл., из водн. CH_3OH). 0,5 *г* **VI** в 5 *мл* H_2O, 0,6 *г* фенилизоцианата и 6,3 *мл* **I** н. NaOH дали 920 *мг* продукта, из которого выделить α, ε-*бис*-(ω-фенилуреидо)-δ-окси-*н*-капроновую к-ту не удалось; после нагревания сырого продукта 12 час. с 20 *мл* 2,5 н. HCl получен 3-фенил-5-(γ-окси-δ-(ω-фенилуреидо)-*н*-бутил)-гидантоин (**VIII**), выход 59,4%, т. пл. 201°. К р-ру 1 *г* **VI** и 1,27 *г* $NaHCO_3$ в 20 *мл* воды 90° добавлен избыток $CuCO_3$; медный комплекс **I** (**IX**) высажен спиртом. К р-ру 2,5 ммоля **I** в виде **IX** в 3,5 ммоля $NaHCO_3$ в 20 *мл* воды добавлен р-р 2,5 ммоля 1-фтор-2,4-динитробензола (ДНФБ) в 35 *мл* спирта; осадок отфильтрован, промыт водой и эфиром, и суспензия его в воде подкислена HCl до pH 3 и обработана H_2S; из фильтрата получен сироп, в котором хроматографией на бумаге обнаружен ε-динитрофенил-(ДНФ)-оксилизин (**X**). Это же производное найдено в смеси, полученной кипячением 0,1 ммоля **VI**, 0,05 ммоля *о*-динитрофенилфенилового эфира и 0,3 ммоля $NaHCO_3$ в 1,5 *мл* воды, 11 час 1,24 *г* **V** в 20 *мл* этанола смешано с р-ром 420 *мг* $NaHCO_3$ в 5 *мл* воды; к смеси добавлен р-р 750 *мг* ДНФБ в 75 *мл* спирта; через 2 часа смесь подкислена разб. HCl, упарена в вакууме до сиропа и обработана 20 *мл* 3 н. HCl (6 час., 100°). В реакционной смеси хроматографированием обнаружен **X**. При взаимодействии **I** ммоля **VI** и 2 ммолей ДНФБ кроме **X** образуются, повидимому, также α-ДНФ- и α,ε-*бис*-ДНФ-производные. **IX** (из 12,5 ммоля **I**) обработан 25 ммолями C_6H_5COCl, получен медный комплекс ε-бензоилоксилизина (**XI**), выход 81,2%. К 2,36 *г* **XI** в 15 *мл* воды добавлен насыщ. водн. р-р 1,17 *г* KCN. Через 20 мин. к фильтрату добавлено 2 *мл* лед. CH_3COOH; через 1 час ε-бензоилоксилизин (**XII**) отфильтрован, выход 58,7%, т. пл. 246° (разл.; из воды). **XII** получен также из **IX** разложением HCl, выход 8%. К р-ру 10 ммолей **VI** (в виде Cu-комплекса) в 20 *мл* воды добавлено 2,5 *мл* 2 н. Na_2CO_3 и смесь 2,88 *мл* $ClCOOCH_2C_6H_5$ и 12,5 *мл* 2 н., Na_2CO_3 (90 мин.); получен комплекс ε-карбобензоксилизина (**XIII**), выход 77%. Из **XIII** действием KCN или HCl получен ε-карбобензоксилизин (**XIV**), выход соответственно 49,1% и 4%, т. пл 225° (разл.). При обработке 5 ммолей **XIV** 10 ммолями $(CH_3CO)_2O$ получен 1,85 *г*, а из 2 ммолей **XIV** и 140 ммолей ацетилхлорида — 0,614 *г*, повидимому, α-ацетил-ε-карбобензоксиоксилизин. Р-р 0,5 *г* **VI** в 10 *мл* воды встряхивали 16 час. с р-ром 2,28 *г* β-$C_{10}H_7SO_2Cl$ в 35 *мл* эфира, к смеси в 4 приема добавлено 17,6 *мл* 1 н. NaOH; из водн. слоя после подкисления HCl выпало 1,72 *г*, вероятно, α,ε-*бис*-(β-нафталинсульфониламино)-δ-окси-*н*-капроновой к-ты. Для в-в **II**, **VI**, **VIII**, **XI** — **XIV** приведены данные дебайеграмм. Н. К.

54602. Изучение производных холина. II. Глутамилхолин. (2). Мацукава, Масуда (cholin 誘導體の研究.第2報. Glutamylcholine. その 2. 松川泰三, 増田克忠), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 4, 400—402 (япон.; рез. англ.)

Взаимодействием N-карбобензоксиглутаминового ангидрида (**I**) с холинхлоридом получен N-карбобензокси-L-глутамилхолин (**II**), который восстанавливается в глутамилхолин (**III**) и расщепляется аммиаком в L-изоглутамин (**IV**) и L-2-кетопирролидинкарбоновую-5 к-ту (**V**). Кристаллы, осаждающиеся при восстановлении, являются смесью **III** и глутаминовой к-ты (**VI**), что было показано разделительным хроматографированием на бумаге. При действии гидразина на эту смесь получается L-глутамил-γ-гидразид (**VII**). Аммиачным расщеплением промежуточного **II** получен N-карбобензокси-L-изоглутамин (**VIII**), а из маточных р-ров гидрированием — L-глутамин. Гидролиз **III** 10%-ной HCl приводит к хлоргидрату L-**VI**, что говорит об отсутствии рацемизации при гидролизе. Эти результаты показывают, что **III**, получаемый вышеописанным методом, является смесью L-глутамил-α-холина (**IX**) и L-глутамил-γ-холина. После стояния смеси 25 *г* **II** и 200 *мл* р-ра NH_3 в CH_3OH (20°, 7 дней) и упаривания досуха получают масло, закристаллизовывающееся при промывании его этилацетатом. Кристаллизация из воды привела к N-карбобензокси-L-изоглутамину, т. пл. 175°, $[\alpha]_D^{51} - 6{,}1 \pm 0{,}9°$ (*c* 0,572; 0,5 н. HCl). Маточные р-ры (от этилацетата и воды) упаривают и остаток гидрируют в р-ре CH_3OH в присутствии Pd/C, получена **VI**, т. пл. 183°, $[\alpha]_D^{15} + 7{,}5 \pm 0{,}7°$ (*c* 0,728; вода). Аналогично из 20 *г* **III** получается хлоргидрат **IV**, иглы, т. пл. 224° (из абс. сп.) Свободный **IV** плавится при 173°, $[\alpha]_D^{32} + 20{,}9°$ (*c* 1,026; вода), в то время как D, L-изоглутамилхолин не плавится, а чернеет при т-рах $>$ $>$ 180°. Из маточного р-ра от выделения хлоргидрата **IV** после выпаривания, растворения остатка в абс. спирте, фильтрования, вторичного упаривания, извлечения остатка этилацетатом, выпаривания р-ра и промывания остатка эфиром получается **V**, т. пл. 162°, $[\alpha]_D^{15} - 9{,}93 \pm 0{,}5°$ (*c* 1,006; вода). При гидрировании **II** в абс. спирте с Pd/C получают неразделяемую смесь кристаллов γ-**III** и **VI**. При действии 60%-ного гидразингидрата на эту смесь получен **VII**, т. пл. 160°, $[\alpha]_D^{15} + 12{,}7 \pm 1{,}0°$ (*c* 0,352; вода). Хлоргидрат *l*-**VI**, т. пл. 204—205° (из воды), $[\alpha]_D^{15} + 12{,}5 \pm 0{,}5°$ (*c* 1,16, вода). К. Д.-Г.

54603. Опыты по синтезу γ-полиглутаминовой кислоты. Брукнер, Ковач, Надь, Кайтар (Versuche zur Synthese der γ-Polyglutaminsäure. Bruckner V., Kovács J., Nagy H., Kajtar M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **6**, № 1—2, 219—231 (нем.; рез. русс., англ.)

С целью выяснения строения природной поли-D-глутаминовой к-ты авторы предприняли синтез γ-поли-L-глутаминовой к-ты (**I**). γ-Гидразид карбобензокси-L-глутаминовой к-ты (**II**) (упрощен метод получения) переводят в соответствующий азид (**III**), который при р-ции с бензиловым эфиром γ-L-глутаминовой к-ты (**IV**) дает бензиловый эфир карбобензокси-γ-L-глутамил-γ′-L-глутаминовой к-ты (**V**) наряду с небольшим кол-вом бензилового эфира карбобензокси-α-L-глутамил-γ′-L-глутаминовой к-ты (**VI**). Обработка **V** CH_2N_2 приводит к α,α′-диметиловому эфиру **V** (**VII**). Последний при гидрогенолизе над Pd/C переходит в α,α′-диметиловый

эфир γ-L-глутамил-L-глутаминовой к-ты (**VIII**). Р-цией K-соли **VIII** с бензиловым эфиром хлоругольной к-ты (**IX**) приготовляют карбобензоксипроизводное **VIII** (**X**). Обработкой **X** C_2H_5OCOCl получают смешанный ангидрид (**XI**), при гидрогенолизе которого над Pd/C происходит полимеризация и образуется соединение (**XII**), близкое по своему строению к метиловому эфиру **I**, но отличающееся более низким содержанием азота. После гидролиза получают соединение, сходное с **I**. Смесь 29,4 *г* L-глутаминовой к-ты, 86 *г* $C_6H_5CH_2OH$ и 35 *г* $C_6H_5SO_3H$ нагревают (100°) 0,5 часа, растворяют в 300 *мл* C_6H_6 и промывают водой (200 *мл*). К водн. р-ру прибавляют $NaHCO_3$ (до pH 6), выпадает **IV**, выход 30%, т. пл. 171° (из воды), $[\alpha]^{20}D + 26{,}6°$ (*c* 16; н. HCl). К смеси 110 *мл* 2,25 н. HCl, 11,84 *г* **II** (Hegedüs B., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 739) и 200 *мл* эфира прибавляют 25 *мл* 17,28%-ного р-ра $NaNO_2$. Эфиром извлекают **III**. Экстракт встряхивают (охлаждение) с р-ром 9,44 *г* **IV** в 161 *мл* 8%-ного р-ра $KHCO_3$ (20 мин., 0°; 1 час, ∼ 20°), фильтрат подкисляют до pH 1 конц. HCl (охлаждение), извлекают этилацетатом **V** и сгущают в вакууме. Остаток (через 1—2 дня) растирают с эфиром. Выход **V** 35%, т. пл. 161—163° (из этилацетата и воды), $[\alpha]^{20}D - 6{,}46°$ (*c* 4; CH_3OH). Содержит примесь **VI** (т. пл. 139—140°). Р-цией **V** с CH_2N_2 в водн. CH_3OH (—15°) приготовляют **VII**, выход 68,6%, т. пл. 119—120° $[\alpha]^{20}D - 4{,}36°$ (*c* 4; этилацетат). 8,4 *г* **VII** гидрируют над 1 *г* 20%-ного Pd/C в 150 *мл* CH_3OH, упаривают р-р в вакууме и выделяют **VIII** добавлением эфира, выход 76%, т. пл. кристаллогидрата 130°, $[\alpha]^{20}D - 4{,}36°$ (*c* 4; CH_3OH), т. пл. безводн. **VIII** 119—120°. Р-р 3,22 *г* **VIII** (кристаллогидрат) в 25 *мл* 8,8%-ного р-ра $KHCO_3$ перемешивают (3 часа, 0°, 1 час, ∼ 20°) с эфирным р-ром 1,8 *мл* **IX**. Фильтрат извлекают эфиром, подкисляют 20% HCl и извлекают **X** этилацетатом, выход 63,9%, т. пл. 109—110° (из этилацетата-эф.). Соль **X** с бензилизотиомочевиной, т. пл. 114° (из разб. сп.). К р-ру 5 *г* **X** в 100 *мл* абс. диоксана при 8° прибавляют 1,59 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и 1,09 *мл* C_2H_5OCOCl. Р-р **XI** гидрируют над 2 *г* 20%-ного Pd/C 22 часа. Во время гидрирования образуется **XII**. Его извлекают попеременно теплой водой и спиртом. Р-р диализуют против воды и сушат лиофилизацией. Выход **XII** 100 *мг* 90 *мг* **XII** омыляют 5 *мл* н. NaOH 1 час, обрабатывают 5 *мл* н. HCl, доводят CH_3COOH до pH 4 и обрабатывают 2 *мл* р-ра $CuSO_4$. После разложения Cu-соли **I** получают 19 *мг* **I**. Приведена хроматограмма **I** на бумаге. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1955, 26353. Г. С.

54604. Об активированных эфирах. V. Применение метода цианметилового эфира для получения (N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил) L-тирозил-L-изолейцина различными путями. Изелин, Фейрер, Швицер (Über aktivierte Ester V. Verwendung der Cyanmethylester-Methode zur Herstellung von (N-Carbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl)-L-tyrosyl-L-isoleucin auf verschiedenen Wegen. Iselin B., Feurer M., Schwyzer R.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1508—1516 (нем.)

Использование для синтеза (N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил)-L-тирозил-L-изолейцина (I) метода цианметилового эфира показало, что цианметиловые эфиры пригодны для синтеза сравнительно сложных пептидов, особенно при применении лед. CH_3COOH в качестве катализатора, при этом не наблюдается рацемизации. Р-ция проведена 3 путями: 1) конденсацией цианметилового эфира (N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил)-L-тирозина (II) с этиловым эфиром L-изолейцина (III); 2) конденсацией цианметилового эфира N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина (IV) и этилового эфира L-тирозил-L-изолейцина (V) и конденсацией IV и этилового эфира (O-тетрагидропиранил-L-тирозил)-L-изолейцина (VI). **I** представляет собой чистый L-L-L-диастереомер, $[\alpha]^{21}D - 18 \pm 1°$ (*c* 4,08; лед. CH_3COOH). К смеси 0,225 моля $(C_2H_5)_3N$ и 0,3 моля $ClCH_2CN$ при 0° (15 мин.) прибавляют порциями 0,15 моля N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина (**VII**). Через 15 час. добавляют этилацетат, фильтрат промывают разб. HCl, р-ром соды, водой и удаляют р-ритель в вакууме, получают **IV**, т. пл. 67—68° (эф. + петр. эф.), $[\alpha]^{19}D - 23 \pm 1°$ (*c* 4,23; хлф.) и $-45 \pm 1°$ (*c* 4,18; лед. CH_3COOH). 0,02 моля **VII**, 40 *мл* этилацетата, 0,024 моля $(C_2H_5)_3N$ и 0,03 моля $ClCH_2CN$ кипятят при размешивании (5 час.). После обычной обработки получают 7,8 *г* нейтр. масла, его растирают с эфиром и выделяют цианметиловый эфир N-карбобензокси-S-бензил-D,L-цистеина (**VIII**), т. пл. 102—103°, выход 51% $[\alpha] - 0°$. При взаимодействии **VIII** с бензиламином образуется бензиламид N-карбобензокси-S-бензил-D,L-цистеина, т. пл. 118—119°, при действии бензиламина на **IV** получают бензиламид-N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина, т. пл. 134—135°, $[\alpha]^{20}D + 12 \pm 4°$ (*c* 0,8; хлф.). К р-ру 0,055 моля этилового эфира L-тирозина (**IX**) в 25 *мл* тетрагидрофурана, приливают охлаж. р-р 0,05 моля **IV** и 0,0025 моля лед. CH_3COOH. Через 48 час. (∼ 20°) удаляют р-ритель, остаток извлекают этилацетатом, нейтрализуют и удаляют этилацетат. Остаток омыляют. При стоянии в эфире, при —5° выделяют в виде желе этиловый эфир N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил-L-тирозина (**X**). Выход не > 50%, т. пл. 103—104°, $[\alpha]^{22}D + 26 \pm 1°$ (*c* 3,58; хлф.). Суспензируют 0,004 моля хлоргидрата этилового эфира O-бензоил-L-тирозина в 50 *мл* эфира, встряхивают с 4 *мл* 4 н. NaOH (охлажд.). Упаривают до ∼ 3 *мл* эфир. р-ра, добавляют 0,003 моля **IV** в 5 *мл* этилацетата. Выход этилового эфира (N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил)-O-бензоил-L-тирозина (**XI**) 85%, т. пл. 164—166° (из сп.) $[\alpha]^{23}D + 26 \pm 1°$ (*c* 4,4; хлф.). (N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил)-L-тирозин (**XII**) получают: а) омылением 30,45 *г* сырого **X** (из 0,05 моля **IV**, 100 *мл* CH_3OH и 125 *мл* NaOH (2 часа, ∼ 20°), выход 72%, т. пл. 199—201° (из сп.), $[\alpha]^{22}D - 17 \pm 1°$ (*c* 3,9; пиридин), $-8 \pm 4°$ (*c* 0,8; ацетон), $+ 3 \pm 2°$ (*c* 1,77; NaOH); б) омылением 280 *мг* **XI** 15 *мл* CH_3OH, 2 *мл* 1 н. NaOH (∼ 20°, 2 часа), выход **XII** 88%. Суспензию 0,0165 моля **XII** в 30 *мл* этилацетата вносят в р-р 0,02 моля $(C_2H_5)_3N$ в 0,03 моля $ClCH_2CN$ и кипятят. Через 2 часа и через 4 часа добавляют по 0,5 *г* $(C_2H_5)_3N$. Через 5 час. фильтрат обрабатывают, как описано выше, остаток извлекают ацетоном, эфиром, при стоянии выделяется **II**, выход 78%, т. пл. 114—115° (ацетон-эф.), $[\alpha]^{23}D - 27 \pm 2°$ (*c* 2,0; CH_3COOH), $0 \pm 2°$ (*c* 1,9; хлф.). При взаимодействии 0,001 моля **II** с 0,0013 моля бензиламина в 2 *мл* этилацетата (∼ 20°) получают бензиламид N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил)-L-тирозина (**XIII**), выход 87%, т. пл. 188—190° (из ацетона), $[\alpha]^{21}D - 27 \pm 4°$ (*c* 0,97; лед. CH_3COOH). Р-р 0,012 моля цианметилового эфира N,O-дикарбобензокси-L-тирозина, 0,015 моля **III** и 0,006 моля лед. CH_3COOH в 8 *мл* этилацетата оставляют на 4 дня (∼ 20°). Выделяют как выше этиловый эфир N,O-дикарбобензокси-L-тирозил-L-изолейцина (**XIV**), выход 60%, т. пл. 163—164° (из сп.), $[\alpha]^{23}D + 9 \pm 1°$ (*c* 4,32; хлф.), $+ 3{,}5 \pm 1°$ (*c* 3,95; лед. CH_3COOH). Гидрируют над Pd/C (1 *г* 10% Pd) суспензию 0,007 моля **XIV** в 80 *мл* CH_3OH и 0,007 *экв* HCl (газа) в CH_3OH (∼ 20°, 2 часа). Отгоняют CH_3OH в вакууме, растворяют масло в 5 *мл* воды, нерастворившуюся часть экстрагируют этилацетатом. Водн. р-р подщелачивают конц. р-ром соды при 0° и экстрагируют этилацетатом. Из вытяжек отгоняют в вакууме этилацетат и получают **V** в виде масла. Этиловый эфир (N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил)-O-тетрагидропиранил-L-тирозил-L-изолейцина (**XV**) получают при растворении 0,015 моля **IV**,

0,014 моля **VI** и 30 *мг* лед. CH_3COOH в 6,5 *мл* этилацетата при 4-дневном стоянии (~ 20°). Образовавшуюся железообразную массу растирают с эфиром; выход **XV** 65%, т. пл. 143—145% (из CH_3OH или C_2H_5OH), $[\alpha]^{23}D$ — 46 ± 1° (*c* 3,92; хлф.). Этиловый эфир (N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеинил)-L-тирозил-L-изолейцина **XVI** синтезируют 3 способами: а) и б) аналогично **XV**. а) растворением 0,023 моля **II** и 0,03 моля **III** и 90 *мг* лед. CH_3COOH в 20 *мл* этилацетата, выход 74%; т. пл. 141—142° (ацетон-эфир), $[\alpha]^{23}D$ — 11 ± 1° (*c* 4,35; хлф.), $[\alpha]^{21}D$ — 18 ± 1° (*c* 4,04; лед. CH_3COOH); б) растворением 0,0075 моля **IV** и 0,0065 моля **V** и 18 *мг* лед. CH_3COOH в 5 *мл* этилацетата (~ 20°, 4 дня), выход 53%, $[\alpha]^{23}D$ — 17 ± 1° (*c* 4,54; лед. CH_3COOH). в) при добавлении 3 *мл* 2 н. HCl к р-ру 0,0005 моля **XV** в 5 *мл* горячего спирта, нагреванием до 100° (5 мин.), выход 84%, $[\alpha]^{23}D$ — 18 ± 2° (*c* 2,01; лед. CH_3COOH). 0,01 моля **XVI** омыляют 25 *мл* CH_3OH и 30 *мл* 1 н. NaOH (2 часа, 20°), CH_3OH удаляют в вакууме, остаток подкисляют HCl (0°) и извлекают этилацетатом. Экстракт промывают водой, потом по (а) насыщ. р-ром соды (5 *мл* × 2) и по (б) 3 раза 0,1 н. р-ром соды (50 *мл* × 3). Из экстракта (б) при подкислении при 0° выделяют **I**, т. пл. 145—150°, выход 4,2 *г*. Из экстракта (а) получают 20 *мг* **I**. Общий выход **I** 53%, т. пл. 164—166° (ацетон-эф.), $[\alpha]^{33}_D$ — 11 ± 1° (*c* 3,84; лед. CH_3COOH). Сообщение IV см. в сб. Biochemistry of Nitrogen (Festschrift Virtanen), S. 181, Helsinki 1955, Suomalainen Tiedeakatemia; Сообщение III см. РЖХим, 1956, 47122.
С. Г.

54605. Пептиды. Часть IV. Избирательное отщепление аминокислотного остатка со свободным карбоксилом в виде гидантоина. Применение дифенилового эфира изотиоцианофосфоновой кислоты. К е н н е р, К х о р а н а, С т е д м а н (Peptides. Part IV. Selective removal of the C-terminal residue as a thiohydantoin. The use of diphenyl phosphorisothiocyanatidate. K e n n e r G. W., K h o r a n a H. G., S t e d m a n R. J.), J. Chem. Soc., 1953, Febr, 673—678 (англ.)

Для отщепления конечного аминокислотного остатка со свободным карбоксилом от пептида рекомендуется превращать пептид в 1-ацил-5-алкил-2-тиогидантоин (I). Предложен общий метод синтеза **I** с высокими выходами. Он основан на взаимодействии соли N-ацилпептида (**II**) и триэтиламина с дифениловым эфиром изотиоцианофосфоновой к-ты (**III**). Образующийся смешанный ангидрид (**IV**) реагирует с ионом родана и превращается сначала в N-ацилпептидизотиоцианат (**V**), а затем в **I**. Последний при щел. омылении распадается на гидантоин (**VI**) и ацилированный пептид, содержащий на один аминокислотный остаток меньше, чем исходный. $RCONH—CHR'CO_2^-(II) + (C_6H_5O)_2PONCS III \rightleftarrows RCONHCHR'COOPO(OC_6H_5)_2 + NCS^- + RCONHCHR'CONCS (V) + OPO(OC_6H_6)_2$. **III** получается двумя способами: а) 50,1 *г* хлорангидрида дифенилового эфира фосфорной к-ты (**VII**) прибавляют к 19,3 *г* KCNS в 200 *мл* CH_3CN, взбалтывают 3 часа, оставляют на 3 часа, разбавляют 300 *мл* C_6H_6, фильтрат упаривают в вакууме и остаток перегоняют при 105°/0,1 *мм*. Выход **III** 43,5 *г*, т. кип. 105°/0,1 *мм*, n^{20}_D 1,5851, d^{14}_4 1,2877; б) р-р 4,21 ммоля тетрафенилпирофосфата (**VIII**) в ацетонитриле прибавляют к р-ру 4,21 ммоля KCNS в ацетонитриле. Через 3 часа фильтруют, перегоняют в вакууме при 90°/0,05 *мм* $(C_6H_5O)_2PO—O—PO(C_6H_5O)_2$ **VIII** $\xrightarrow[(б)]{KCNS}$ **III** $\xleftarrow[(a)]{KCNS}$ $(C_6H_5O)_2 POCl$ **VII**. Строение **III** установлено по величине *M*R и образованию при взаимодействии **III** с циклогексиламином N-дифенилоксифосфинил-N'-циклогексилтиомочевины $C_6H_{11}NHCSNHPO(OC_6H_5)_2$, т. пл. 129,5—130,5° (из водн. сп.). Общий метод синтеза **I**: к 2 ммолям N-ацилпептида в 15 *мл* безводн. ацетонитрила прибавляют 2,2 ммоля $(C_2H_5)_3N$ и 2,2 ммоля **III**. Оставляют на 2 дня в склянке с притертой пробкой, упаривают в вакууме, растворяют в этилацетате, промывают 2 н. HCl (30 *мл* × 2) и смешивают с 25 *мл* воды; при сильном перемешивании постепенно прибавляют р-р $NaHCO_3$ до pH 7. Выделяют **I** упариванием этилацетатного слоя и перекристаллизовывают из смеси ацетона с эфиром. Получают следующие 2-тиогидантоины: 1-бензоилглицил-, т. пл. 210—215° (разл.), выход 95%; 1-бензоилглицил-5-изопропил, выход 90%, т. пл. 185—189°, 1-бензоилглицил-5-изобутил, выход 87%, т. пл. 185—186°; 1-бензоил-D, L-аланил-, выход 100%, т. пл. 187—188°, 1-бензоил-D, L-лейцил-, выход 93%, т. пл. 171—172°, 1-толуол-*п*-сульфонилглицил-5-бензил (**IX**), выход 100% (110 час. стояния) т. пл. 72—74° (из бнз.). **IX** получен также взаимодействием толуол-*п*-сульфонилглицил-D L-аланина (**X**) с NH_4CNS в р-ре $(CH_3CO)_2O$, выход 20%, и р-цией **X** с **VIII** и KCNS, выход 96%. Исследован гидролиз **I** 0,1 н. 0,01 н., и 0,001 н. щелочью.
М. Б.

54606. Успехи в области установления строения и синтеза протеинов. К н у н я н ц И. Л., П е р в о в а Е. Я., Усп. химии, 1955, **24**, № 6, 642—672
Обзор. Библ. 185 назв.
С. А.

54607. Исследование встречающихся в природе производных винной кислоты. Б а р о (Étude des dérivés naturels de l'acide tartrique. B a r a u d J.), Ann. Chimie, 1954, **9**, 535—604 (франц.)

С целью изучения превращений винной к-ты (**I**) в биологич. условиях подробно исследованы свойства первых продуктов окисления **I**: COOHCOH=COHCOOH (**II**) и COOHCOCOCOOH (**III**). Для **II** изучены: УФ-спектр ($2 \cdot 10^{-5}$ *M* р-р, $\lambda_{макс}$ 290 $m\mu$; исчезает при прибавлении капли H_2O_2), p*K*, колич. соотношения кетонной и енольной форм **II** в р-рах. Установлено, что разложение **II** в присутствии солей Cu связано с р-циями: 1) декарбоксилирования, которое приводит, через промежуточное образование редуктоновой к-ты, к CH_2OHCOH (**IV**); 2) окисления, в результате которого получаются $CH_2OHCOOH$ и **III**. К-та **III**, будучи очень неустойчивой, в свою очередь декарбоксилируется и дает CHOCHO (**V**) и CHOCOCOOH (**VI**). Скорость окисления **III** ~ в 7 раз меньше скорости окисления **II**. Окисление **III** приводит к COOHCOCOOH (**VII**) и $(COOH)_2$. Изучено влияние на эти превращения солей Cu и Fe. Уточнено влияние времени нагревания и pH среды на образование тартразина (**VIII**) (Ziegler, Lacher, Ber., 1887, **20**, 836). Установлено, что р-ция образования **VIII** следует закону Бера — Ламбера. Она может быть использована для выяснения влияния pH и солей Cu и Fe на р-р **III**. Изучено превращение тартрата Fe^{2+} в р-ре, в зависимости от времени, т-ры, освещения, аэрации. Установлено, что превращение идет путем промежуточного образования **II**, **III**, **VI**, **VII**, CHOCOOH, **IV**, **V**. Сделана попытка найти продукты превращения **I** в вине. Установлено, что в вине нет **II**, **III**, в нем содержится в-во «Р» неизвестного состава, по свойствам близкое к редуктону.
Е. А.

54608. Исследование химического строения миколовой кислоты, выделенной из человеческого штамма R_1 ***Mycobacterium tuberculosis*. А с с е л и н о** (Etude de la structure chimique d'un acide mycoliqe isolé de la souche humaine R_1 de *Mycobacterium tuberculosis*. A s s e l i n e a u J.), Bull. Soc. chim. France, 1953, № 4, 427—431 (франц.)

Изучалось строение выделенной ранее α_2-миколовой к-ты (**I**), $C_{87}H_{174}O_4$, т. пл. 56—58°, метиловый эфир, т. пл. 45—49° (РЖХим, 1954, 13053). Кипячение 100 *мг* **I** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 150 *мг* $KHSO_4$ (2 часа) приводит к ангидромиколовой к-те, $C_{87}H_{172}O_3$ (**II**), т. пл. 36—39°

предполагаемое строение $C_{24}H_{49}CH_2CH(OH)CHR'CH_2$-$CHR''CH=C(C_{24}H_{49})COOH$ (где R' + R'' — здесь и далее $C_{31}H_{62} \pm 3CH_2$ (для ф-л ряда C_{87} приближение составляет $\pm 5CH_2$). Кипячение 1200 *мг* I с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *г* $KHSO_4$ (3 часа) приводит к 2,*x*-бисангидромиколовой к-те (III), $C_{87}H_{170}O_2$, т. пл. 42—43°. Озонирование II в CCl_4 (5 час., 0°) приводит к *н*-пентокозановой к-те. Окисление 2,7 *г* I в 100 *мл* C_6H_6 (1 *г* CrO_3, 100 *мл* CH_3COOH, 72 час., 37°) приводит к нескольким фракциям. Не растворимая в эфире фракция представляет собою нормиколадион, $C_{86}H_{170}O_2$ (IV), т. пл. 72—74° (из CCl_4), предполагаемое строение $C_{24}H_{49}CH_2$-$COCHR'CH_2CHR''COCH_2C_{24}H_{49}$; диоксим, т. пл. 54—57°. При хроматографировании фракции, растворимой в эфире, на Al_2O_3 получены: а) белое в-во неизвестного строения, $C_{60}H_{118}O_2$ (V), т. пл. 65—72°, с NH_2OH образует соединение $C_{60}H_{117}NO$, т. пл. 46—47°; б) оксикетон, $C_{86}H_{172}O_2$ (VI), т. пл. 67—72°, предполагаемое строение $C_{24}H_{49}CH_2CH(OH)CHR'CH_2CHR''$-$COCH_2C_{24}H_{49}$ (ацетат, полученный кипячением VI с $(CH_3CO)_2O$ и $KHSO_4$, снова дает VI при омылении 5%-ным KOH в CH_3OH); в) *н*-пентакозановая к-та; г) не растворимая в CH_3OH смесь к-т $C_{61}H_{120}O_3$; этерификация (CH_2N_2) с последующим хроматографированием на Al_2O_3 приводит к двум метиловым эфирам, $C_{62}H_{122}O_3$, т. пл. 46—49° и 47—52°, дающим разные УФ-спектры; предполагаемое строение их $C_{24}H_{49}CH_2COCHR'CH_2CHR''COOCH_3$ (VII) и $CH_3OOCCHR'CH_2CHR''COCH_2C_{24}H_{49}$ (VIII). Полученная при окислении III (CrO_3) фракция, растворимая в эфире, представляет собой кетокислоту $C_{61}H_{120}O_3$, т. пл. 54—57°; оксим, т. пл. 41—46° (повидимому, смесь двух оксимов); фракция, не растворимая в эфире, дает диоксим ($C_{60}H_{120}N_2O_2$, т. пл. 56—60°) дикетона $C_{24}H_{49}CH_2COCHR'CH_2COR''$ или $R'COCH_2CHR''COCH_2$-$C_{24}H_{49}$. Для I предложено строение $C_{24}H_{49}CH_2CH$-$(OH)CHR'CH_2CHR''CH(OH)CH(C_{24}H_{49})COOH$. Определение C — CH_3-групп в I (Ginger L. G. J. Biol. Chem., 1944, **156**, 453) дает цифру, близкую к 4, из чего следует, что в нерасшифрованной части молекулы I имеются две боковые группы. Приведены спектроскопич. данные для II, III, IV, V, VII и VIII. Р. Т.

54609. Структура скопарона. Сингх, Наир, Аггарвал (The structure of scoparone. Singh Gurbakhsh, Nair G. V., Aggarwal K. P.), Chemistry and Industry, 1954, № 42, 1294—1295; J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)** 15, № 4, B190—B193 (англ.)

Показано, что состав и строение скопарона (I), выделенного из *Artemisia scoparia* (Parihar, Dutt, Proc, Indian Acad. Sci., 1947, **25**, 153), не отвечают предложенным ранее (РЖХим, 1954, 27128). Установлено, что I представляет собой 6,7-диметоксикумарин. I с горячим NaOH образует *транс*-2-окси-4,5-диметоксикоричную к-ту (II), т. пл. 197—198°. II с CH_3COONa и $(CH_3CO)_2O$ образует соответствующий ацетат (III), т. пл. 212—214°. I бромируется в холодном C_6H_6 и образует 3-бромпроизводное (IV), т. пл. 178—179°. При обработке IV горячим NaOH образуется 5,6-диметоксикумаронкарбоновая-2 к-та (V), т. пл. 245—246°. V с горячей HCl образует 6,7-диоксикумарин (VI), т. пл. 268—269°. I был синтезирован из 2-окси-4,5-диметоксибензальдегида путем нагревания с CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в запаянной трубке при 175°, т. пл. смешанной пробы 145—146°. I выделен также из листьев *Zanthoxylum setosum* (Araki, Miyashita, J. Pharmac, Soc. Japan, 1928, 48, 437), *Artemisia capillaris* (Sera, Shibuye, J. Agr. Chem. Soc. Japan, 1930, 6, 600) и из сердцевины *Fagara macrophylla* (РЖХим, 1955, 16491). А. П.

54610. Исследования конидендрина, лигнана из тсуги разнолистной. Сисни, Шиллинг, Лакки, Хирон (Researches on conidendrin, a lignan from western hemock. Cisney M. E., Shilling W. L., Lackey E. B., Hearon W. M.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 1, 86—89 (англ.)

Обзор. Библ. 34 назв. Ю. Л.

54611. О веществах из растений. IV. О выделении 5-окси-3,6,7,3',4'-пентаметоксифлавона из горькой полыни *Artemisia absinthium* L. Чекан, Героут (Über Pflanzenstoffe. IV. Die Isolierung von 5-Oxy-3,6,7,3', 4'-pentamethoxyflavon aus Wermut (*Artemisia absinthium* L.). Čekan Z., Herout V.), Сб. чехосл. хим., работ, 1956, **21**, № 1, 79—83 (нем.; рез. русс.); Chem. listy, 1955, **49**, 1053 (чеш.)

Описанное авторами ранее (см. Сообщение III РЖХим, 1955, 26363), в-во с т. пл. 161,5° (в указанном сообщении ошибочно дана т. пл. 165,5°), повидимому, идентичное с «желтым в-вом» Адриана и Триллата (Bull. Soc. chim. France, 1898, **19**, 1014), было определено как 5-окси-3,6,7,3',4'-пентаметоксифлавон (I) и названо «артемитином». Строение I установлено сравнением данных анализа и т-р плавления продуктов метилирования, деметилирования и ацетилирования с литературными данными, а также щел. гидролизом до вератровой к-ты и окислением $K_2S_2O_8$ до описанного в литературе 5,8-диокси-3,6,7,3',4'-пентаметоксифлавона (II). I, $C_{20}H_{20}O_8$, т. пл. 161,5°, не растворим в NH_3, мало растворим в щелочах; с $FeCl_3$ в спирте дает оливково-зеленое окрашивание. Действуя на I $(CH_3)_2SO_4$ в водно-спирт. р-ре NaOH, выделяют 3,5,6,7,3',4'-гексаметилкверцетагитин $C_{21}H_{22}O_8$, т. пл. 142—143°. I кипятят с 48%-ной HBr 3,5 часа и ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ с образованием гексаацетилкверцетагитина $C_{27}H_{22}O_{14}$, т. пл. 216—217° (из ацетона), который кипячением с $KHCO_3$ в водн. CH_3OH дает 3,5,6,7,3',4'-гексаоксифлавон (кверцетагетин), т. пл. 300—305° (разл.), с $FeCl_3$ образует оливково-зеленое окрашивание, с $(CH_3COO)_2Pb$— красный осадок. I растворяют в смеси пиридина и водн. KOH и окисляют $K_2S_2O_8$ (24 часа, ~20°), р-р подкисляют, фильтруют, фильтрат промывают эфиром и нагревают с Na_2SO_3 и HCl, выделяется II, $C_{20}H_{20}O_9$, т. пл. 249—251° (из ацетона). С *п*-хиноном в спирте образует красный осадок, растворимый в щелочах с сине-фиолетовым окрашиванием. Часть III см. РЖХим, 1955, 26363. Jan Kovář

54612. Изучение синтеза флавоноидов, замещенных в ядре, и родственных соединений. II. Хлорметилирование 7-метоксиакацетина (2). Структура хлорметильного производного с точкой плавления 218 с разложением (Синтез 7-метокси-8-метилакацетина). Накадзава, Мацуура (フラボノイド及び近緣化合物の核置換體の合成研究, 第 2 報. アカセチン-7-メチルエーテルのクロルメチル化反應 (2) mp 218° (decomp) のクロルメチル化合物の構造. 8-メチルアカセチン-7-メチルエーテルの合成・中澤浩一, 松浦信), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 5, 484—486 (япон.; рез. англ.)

С целью определения положения группы CH_2Cl в *x*-хлорметил-7-метоксиакацетине (I), полученном хлорметилированием 7-метоксиакацетина (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 49075) синтезирован 7-метокси-8-метилакацетин (II), который оказался идентичным продукту каталитич. восстановления I над Pd/C. Таким образом группа CH_2Cl занимает в I положение 8. Через смесь 0,15 моля метилфлороглюцина, 35 *мл* ацетонитрила, 350 *мл* абс. эфира и 30 *г* безводн. $ZnCl_2$ 4 часа (охлаждение) пропускают HCl, через 24 часа декантируют, остаток растворяют в 2 *л* воды, нейтрализуют NH_4OH, кипятят 30 мин. (добавка угля), из фильтрата выделяется 3-метил-2,4,6-триоксиацетофенон (III), выход 69,6%, т. пл. 211°. 0,06 моля III, 0,18 моля $(CH_3)_2SO_4$, 0,18 моля K_2CO_3 и 150 *мл* ацетона кипятят 7 час., получают 3-метил-4,5-диметоксиацетофенон (IV), выход 71,4%, т. пл. 144° (из сп.). IV получен также кипячением III

с CH_3J в ацетоне в присутствии K_2CO_3 (4 часа) и метилированием 2,4,6-триоксиацетофенона посредством CH_3J (ацетон, K_2CO_3, кипячение 4 часа), выход IV невысокий. 0,01 моля IV в 12 *мл* пиридина и 5 *г* хлорангидрида анисовой к-ты нагревают при 100° 2 часа, при 50° добавляют 70 *мл* спирта, на следующий день получают 3-метил-4,6-диметокси-2-*n*-метоксибензоилоксиацетофенон (V), выход 52,3%, т. пл. 167,2° (из сп.). 0,01 моля V, 0,03 моля $NaNH_2$ в 35 *мл* ксилола нагревают при 110° 1 час, полученные кристаллы растворяют в воде, подкисляют CH_3COOH, получают 2-окси-3-метокси-4,6-диметокси-ω-*n*-метоксибензоилацетофенон (VI), выход 87%, т. пл. 181° (из CH_3OH). К 0,01 моля VI в 28 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 3,5 *г* конц. H_2SO_4 в 3,5 *мл* лед. CH_3COOH, через 5 мин. разбавляют водой, получают 5,7-диметокси-8-метилакацетин (VII), выход 90,5%, т. пл. 226° (из CH_3OH). 0.001 моля VII нагревают в 10 *мл* $C_6H_5NO_2$ с 0,27 *г* $AlCl_3$ при 110° (1 час), получают II, выход 0,24 *г*, т. пл. 226° (из сп.-этилацетата). К. Д.-Г.

54613. Эстрогенное действие некоторых производных изофлавена и изофлаванола. Л о с о н (Oestrogenic activity of some derivatives of isoflaven and isoflavanol. L a w s o n W.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4448—4450 (англ.)

Получены новые алкил- и фенилпроизводные изофлавена и изофлаванола. Изофлавон или изофлаванон прибавляют к эфир. р-ру этил- или фенилмагнийбромида, добавляют C_6H_6, отгоняют эфир, р-р кипятят 6 час., встряхивают с 10%-ной HCl, продукт кристаллизуют из спирта. Из 7,4′-диметокси-2-метилизофлаванона получен 4-этил-7,4′-диметокси-2-метилизофлавен-3 (I), т. пл. 104—105°; из 7,4′-диметоксиизофлавона — 2,4-диэтил-7,4′-диметоксиизофлаванол-4, т. пл. 46—47°, т. кип. 210—216°/0,25 *мм*; из триметилового эфира генистеина —2,4-диэтил-5,7, 4′-триметоксиизофлаванол-4, призмы, т. пл. 80° (ацетат, т. пл. 109—110°) и соответственно 5,7,4′-триметокси-2,4-дифенилизофлаванол-4, т. пл. 172—173° (ацетат, т. пл. 142—143°). Из 5,7,4′-триметоксиизофлаванона получены 4-этил-5,7,4′-триметоксиизофлавен-3, т. пл. 107—107,5° и 5, 7,4′-триметокси-4-фенилизофлаванол-4(II), т. пл. 168° (из сп. +этилацетат); при дегидратации последнего (кипячение с CH_3COOH 1 час) образуется 5,7,4′-триметокси-4-фенилизофлавен-3 (III), т. пл. 157°. Методом Брадбери (РЖХим, 1953, 3139) получен 7,4′-диметокси-4-фенилизофлаванол-4 (IV), т. пл. 125—126°, из маточного р-ра выделен 7,4′-диметокси-4-фенилизофлавен-3 (V), т. пл. 132—137°. Встряхиванием 5,7,4′-триметокси-2-метилизофлавона и PtO_2 в лед. CH_3COOH (100 *мл*) с водородом (0,5 часа) получен 5,7,4′-триметокси-2-метилизофлаванон, т. пл. 194—195°; из него и C_6H_5MgBr изготовлен 5,7,4′-триметокси-2-метил-4-фенилизофлавен-3, т. пл. 136—137°. Эстрогенная активность (*мг* на 1 крысу): I 0,02; II 3,0; III 10,0; IV 0,03; V 1,0; диметиловый эфир стильбэстрола 0,02. В. А.

54614. Превращение мелакацидина в хлорид 3,3′,4′,7,8-пентаоксифлавилия. Б о т т о м л и (The conversion of melacacidin into 3,3′,4′,7,8-pentahydroxyflavylium chloride. B o t t o m l e y W.), Chemistry and Industry, 1954, № 18, 516—517 (англ.)

Мелакацидин при кипячении (1 час) с *изо*-C_3H_7OH, содержащим 5% HCl, образует хлорид 3,3′,4′,7,8-пентаоксифлавилия, извлекаемый бутанолом и идентичный с синтетич.; R_f : 0,60 (бутанол-2 н. HCl), 0,34 (CH_3COOH-вода-HCl; 1 : 2 : 0,2); 0.50 (ацетон-вода-HCl; 20 : 20 : 1) 0,66—0,75 (фенол-2 н. CH_3COOH 2н. HCl) УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ (в 0,001 н. спирт. р-ре HCl) 285, 545 *мμ* (lg ε 4,2, 4,4). В присутствии 0,2% $AlCl_3$ полоса 545 *мμ* сдвигается до 600 *мμ*, а перегиб при 470 *мμ* становится максимумом (lg ε 4,1). С. К.

54615. Синтез уропорфирина I. М а к-Д о н а л д, С т е д м а н (The synthesis of uroporphyrin I. M a c D o n a l d S. F., S t e d m a n R. J.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 9, 890—900 (англ.) См. РЖХим, 1954, 35838. Р. Т.

54616. Д. Сульфирование хитозана. Ш э н ь Х а н ь Ц з у н-м э н ь (Sulfation of chitosan. S h e n H a n T s u n g-m e n. Doct. diss., Ohio State Univ., 1954, Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 957 (англ.)

Описаны три метода сульфирования хитозана: смесью SO_2 и SO_3 в хлороформном р-ре, HSO_3Cl в пиридине и комплексом $SO_3 \cdot HCON(CH_3)_2$ в избытке $HCON(CH_3)_2$. Установлена связь между свойствами полученных продуктов и их антикоагулятивным действием и токсичностью. И. М.

54617 Д. Строение и механизм образования циклогераниоленов. О п п е н л е н д е р (The structures and mechanism of formation of the cyclogeraniolenes. O p p e n l a n d e r George Carroll. Doct. diss. Univ., Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 706 (англ.)

54618 Д. К изучению пинола и собрерола. Х е й в а н г (Contribution a l'étude du pinol et du sobrérol. H e y w a n g G e o r g e s. Thèse. Ing.—doct. Strasbourg, 1954), Bioliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 163 (франц.)

54619 Д. Экстракция *Cinchona succirubra* Pavon et Klotzsch **тетрагидрофураном и содержащими его смесями. К а м п о** (Extraction of *Cinchona succirubra* Pavon et Klotzsch with tetrahydrofuran and its mixtures. C a m p o J o s e p h M i c h a e l. Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1501 (англ.)

54620 Д. Синтетические исследования в ряду алкалоидов *Erythrina*. **Т е р н б а х** (Synthetische Versuche in der *Erythrina*-Alkaloid-Reihe. T e r n b a h M i r k o. Diss., techn. Wiss., ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch., 1956, **B 56**, № 1, 45 (нем.)

54621 Д. Исследование углеводородов кроцетана и сквалена. К синтезу флавинов. Ф о р т е р (Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe Crocetan und Squalen. Beitrag zur Synthese von Flavinen. F o r t e r W i l l y A n t o n. Diss., phil., Zürich, 1955, Schweiz. Buch, 1955, **B55**, № 6, 272 (нем.)

54622 Д. К изучению синтеза пептидов. И н г р а м (Contributions to the synthesis of peptides. I n g r a m A l v i n R i c h a r d. Doct. diss., Univ., Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1724 (англ.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 54396, 55932—55934. Терпены 53669, 56004, 56351, 56353, 56354. Стероиды 54861, 55940, 55941, 55944; 16051Бх, 16068Бх, 16094Бх, 16098Бх, 16236Бх, 16365Бх, 16400Бх, 16529Бх. Алкалоиды 55878Бх, 55879Бх, 55920Бх, 55922Бх, 55924Бх; 16089Бх, 16490Бх. Витамины 53941, 55915, 55925, 55927-55930, 55935, 55936; 16084Бх, 16273Бх, 16293—16295Бх. Антибиотики 55096, 55947—55952, 55956, 55957; 16415Бх, 16417Бх. Аминокислоты и белки 54182, 54187, 54190, 55913, 55931, 56536; 16158—16160Бх, 16167Бх, 16381Бх. Др. природн. в-ва 55945, 55965, 55966, 56449, 56471, 56472

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

54623. **Сообщение о 2-й Чехословацкой конференции по вопросам химии макромолекулярных веществ.** Апрель 1955 (Zprava o konferenci pracovníků v chemii makromolekulárních látek), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1735—1737 (чеш.)

54624. **Изотактические полимеры.** Натта (Polimeri isotattici. Natta G.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 11, 888—900 (итал.; рез. англ., нем., франц.)
См. РЖХим, 1956, 39756. С. Ф.

54625. **Диффракция рентгеновских лучей как средство изучения макромолекул.** Ланцавеккья (La diffrazione dei raggi X quale mezzo di indagine per lo studio delle macromolecole. Lanzavecchia G.), Materie plast., 1956, **22**, № 3, 171—179 (итал.)
Популярный обзор. Библ. 33 назв. Ю. Л.

54626. **Структура белков.** Джакомело (Struttura delle proteine. Giacomello G.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 11, 925—957 (итал.; рез. англ.)
Обзорный доклад, прочитанный на 2-м собрании Итальянского научно-фармацевтического о-ва 27—29 мая 1955. Н. Ф.

54627. **Новые данные о структурах кристаллических белков.** Харкер (Our increasing knowledge of the structures of crystalline proteins. Harker David). Trans. N. Y. Acad Sci., 1955, **17**, № 6, 455—459 (англ.)

54628. **Сравнение влияний исключенного объема на средний квадрат дипольного момента и на средние квадратичные размеры макромолекулярных цепей в растворе.** Маршаль, Виплер, Бенуа (Comparaison entre l'effet du volume exclu sur le carré moyen du moment dipolaire et sur l'écart quadratique moyen des chaines macromoléculaires en solution. Marchal Jean, Wippler Constant, Benoit Henri), C. r. Acad. sci, 1955, **241**, № 19, 1266—1268 (франц.)
Рассмотрено влияние объемных эффектов на средний квадрат $\overline{R^2}$ расстояния между концами и на средний квадрат $\overline{\mu^2}$ дипольного момента полимерной цепи в р-ре. Рассмотрены случаи цепей, состоящих из N независимо ориентирующихся звеньев, и цепей с коррелированными направлениями соседних звеньев. Расчет значения $\overline{\mu^2}$ показывает, что объемные эффекты не изменяют пропорциональности между $\overline{\mu^2}$ и N. Слабая зависимость $\overline{\mu^2}$ от объемных эффектов делает изучение $\overline{\mu^2}$ особенно удобным способом исследования взаимодействий между соседними звеньями цепи. О. П.

54629. **Распределение температуры, скорости и вязкости в вязкой жидкости, чувствительной к температуре.** Колуаэлл (Temperature, velocity and viscosity distribution for a temperature sensitive viscous liquid. Colwell Robert E.), SPE Journal, 1955, **11**, № 7, 24—28 (англ.)
Предложена теория распределения т-ры T, скорости U и вязкости μ в вязкой жидкости, напр. расплавленном пластике, при течении которой выделяется тепло, так что ее т-ра повышается. Рассматривается ламинарное течение жидкости, находящейся между двумя параллельными пластинками, поддерживаемыми при постоянной, но не обязательно одинаковой т-ре. Течение жидкости вызвано движением одной из пластин. Зависимость μ от T описывается эмпирич. ур-нием $\mu = \mu' \cdot \exp(-AT)$ (μ', A — константы). Рассмотрение основывается на ур-ниях $du/dz = S/\mu$ (du/dz — градиент скорости, S — сила сдвига) и $S\,du/dz = -JK\,d^2T/dz^2$ (K — теплопроводность жидкости, J — коэфф. перехода от тепловых единиц к механич. единицам). Получены ур-ния, выражающие распределение T, U и μ. Теория удовлетворительно согласуется с эксперим. данными. О. П.

54630. **Микрокалориметрическое исследование растворов поливинилацетата.** Дау, Ринфрет (Microcalorimetric studies of polyvinyl acetate solutions. Daoust Hubert, Rinfret Marcel), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 5, 492—499 (англ.)
С целью проверить предсказываемую теорией (Alfrey T., Rartovics A., Mark H., Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 1557) связь между внутренней вязкостью $|\eta|$ и знаком теплоты смешения $\Delta E_{см}$ линейного полимера в различных р-рителях определены η и $\Delta E_{см}$ 2 образцов поливинилацетата (I) в хлороформе (II), этиленхлориде (III), хлорбензоле (IV), бензоле (V), толуоле (VI) и метаноле (VII). Калориметрич. измерения производились в микрокалориметре Кальве. Пользуясь ур-нием $\Delta H_{см} \cong \Delta E_{см} = V_{см} \cdot B\Phi(1-\Phi)$ ($V_{см}$ — общий объем смеси, Φ — объемная доля растворенного в-ва, B — параметр, характеризующий теплоту взаимодействия данной пары неэлектролитов), можно рассчитать значения B. Результаты измерений ΔE и η согласуются с выводами теории: в «кислых» (в смысле теории Льюиса) р-рителях (II, III, IV) процесс смешения экзотермичен, в нейтр. р-рителе (V) $\Delta H_{см}$ очень мала, а в основных р-рителях (VI и VII) $\Delta H_{см}$ положительна. Изменение $\Delta E_{см}$ при различных конц-иях I показало, что величина B проходит через минимум при низких конц-иях, когда процесс смешения экзотермичен; это объясняется существованием критич. конц-ии, ниже которой препятствия к взаимодействию макромолекул друг с другом устраняются. Ю. Т.

54631. **Ассоциация в полимерах. II. Осмотическое давление полимерных ассоциатов в смешанных растворителях.** Моравец, Гобран (Polymer association. II. Osmotic pressure of an associating polymer in mixed solvents. Morawetz H., Gobran R. H.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 455—460 (англ.; рез. нем., франц.)
Измерения осмотич. давления сополимера, содержащего 5 мол. % метилметакрилата и 95 мол. % метакриловой к-ты в бензоле при 29,8°, и вычисления «кажущегося» мол. веса его (M) при прибавлении второго р-рителя—диметиламиноэтилацетата, метилацетата, уксусной к-ты и бутанона — показывают, что молекулы сополимера в р-ре ассоциированы и величина ассоциатов сохраняется постоянной в широком интервале конц-ий. Константа равновесия ассоциатов, образованных карбоксильными группами сополимера с молекулами р-рителя, может быть вычислена из зависимости M от конц-ии р-рителя, причем предполагается, что в среднем менее двух карбоксильных групп молекулы сополимера принимают участие в образовании ассоциата. Часть I см. РЖХим, 1954, 41053. Н. П.

54632. **Критическое рассмотрение и обобщение выводимых из уравнения Бекера соотношений вязкости и концентрации. I. Сообщение о физическом состоянии и физико-химическом поведении высокомолекулярных веществ.** Фринд, Шрамек (Kritische Betrachtung und Verallgemeinerung der auf die Baker — Gleichung Zurückführbaren Viskositäts-Konzentrations-Beziehungen. I. Mitteilung über den physikalischen Zustand und das physikalisch-chemische Verhalten hochmolekulares Stoffe.

Frind H., Schramek W.), Makromolek. Chem., 1955, **17**, № 1, 1—18 (нем.; рез. англ.)

Ур-ние Бекера (J. Chem. Soc. (London), 1913, **103**, 1633) представлено в удобной для обобщения форме: $\eta_{отн} = (1 + [\eta]'_m \cdot c/m)^m$, где m — константа. На большом эксперим. материале показаны пределы применимости различных ур-ний, которые содержат в виде коэфф. или показателей степени «поправочные члены», приводящие к превращению переменной величины $[\eta]'_m$ в постоянную $[\eta]$. Изменчивость гидродинамич. константы взаимодействия K_1 Хаггинса свидетельствует о том, что процессы агрегации, смачивания и др. не могут быть просто описаны этим ур-нием. То же относится и к константе K Шульца — Блашке. Ур-ние Бреде — Буан с экспоненциальной константой $(1 - a)$ применимо в более широких пределах. Значения всех констант (K, K_1, K_η, a) в пределах ряда полимергомологов не зависят от степени полимеризации, но они более высоки при сильной деформируемости нитевидных молекул в р-ре, при образовании клубков, трудно проницаемых, и иммобилизирующих р-ритель. Предложенное авторами ур-ние $\eta_{уд}/c = [\eta](1 + K_1[\eta]\cdot c/n)^n$ имеет более широкую область применения, так как показатель степени n определяет отклонение концентрационной зависимости вязкости от прямолинейной, предусмотренной ур-нием Хаггинса, которое должно быть дополнено добавочными членами степенного ряда. Значения n оказываются тем выше, чем больше склонность частиц к агрегации и смачиванию; они зависят также от разветвленности молекул и от распределения зарядов, связанного с природой мономера и конечных групп. С. Г.

54633. Определение минимума на кривой, характеризующей зависимость вязкости от концентрации. Винклер (Die Bestimmung des Minimums von Viskositäts-Konzentrazionsfunktionen. Winkler Friedrich), Faserforsch. ung und Textiltechnik, 1955, **6**, № 4, 164—168 (нем.; рез. русс., англ.)

При сильном разбавлении р-ра кривая, характеризующая зависимость $\eta_{уд}$ от C, проходит через минимум, но этот минимум не удается точно определить из-за больших ошибок в определении C при низких конц-иях. Предлагается метод вычисления миним. значения $\eta_{уд}$ и соответствующей конц-ии. Для этого искомая функция разлагается в функциональный ряд и по методу наименьших квадратов определяется миним. значение. Вычисление требует применения счетных машин и решения систем многих ур-ний со многими неизвестными. А. П.

54634. Уравнение Сакурады для характеристической вязкости растворов полимеров. Варадайя, Рамакришна-Рао (Sakurada equation for the intrinsic viscosities of polymer solutions. Varadaian V. V., Ramakrishna Rao M.), Current Sci., 1955, **24**, № 9, 296—297 (англ.)

Для ряда фракций полиметилметакрилата, полистирола и поливинилацетата приведены значения $[\eta]$, найденные обычным способом (т. е. графич. экстраполяцией $\eta_{уд}/c$ к нулевой конц-ии), и 2 по ур-нию Сакурады: $[\eta] = 3(\eta_{отн}^{1/3} - 1)/c$, позволяющему вычислять $[\eta]$ по относительной вязкости, определенной только для одной конц-ии р-ра. Хорошее совпадение найденных этими двумя способами значений $[\eta]$ свидетельствует о применимости ур-ния Сакурады для изученных систем. С. Г.

54635. О структурной вязкости водных растворов поливинилового спирта. Эвва (Koncentrált vizes polivinilalkohol-olbatok szerkezeti belsö súrlódásáról. Ferenc Evva), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 1, 28—31 (венг.; рез. нем.)

Исследованы структурная вязкость и реологич. свойства водн. р-ров поливинилового спирта конц-ии 2—15 вес. % при т-рах 25—50°. Скорость течения q изменяется с напряжением τ по ур-нию $q = A\tau^n$, где A и n — константы. Значение константы n зависит от т-ры, конц-ии и степени полимеризации; от этих же факторов экспоненциально зависит константа A. Связь между вязкостью и скоростью течения не удалось представить удовлетворительной ф-лой для различных мол. весов. Для высокомолекулярной фракции было найдено: $[\eta_0/\eta] - 1 = \beta q^n$, где η — вязкость и η_0 — вязкость, экстраполированная к $q = 0$; константы β и $n \leqslant 1$. Ю. Л.

54636. Исследование полидисперсности триацетатов целлюлозы. Южная Д. М., Подгородецкий Е. К., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, № 3, 36—39

Измерена уд. вязкость $\eta_{уд}$ ряда фракций 4 промышленных образцов триацетата целлюлозы, полученных гомогенным и гетерогенным ацетилированием с последующим частичным омылением. Измерения $\eta_{уд}$ производились в 0,25%-ном р-ре в смеси метиленхлорид-метанол (в объемном соотношении 9 : 1). Все исследованные образцы характеризуются сильной полидисперсностью; наиболее высокомолекулярные фракции с $\eta_{уд} > 0,8$ составляют главную часть триацетата (более 50%) и имеют среднюю степень полимеризации 500—650, определенную по ф-ле Штаудингера. С. Ф.

54637. Растворимость в спиртоводных смесях неионных водорастворимых эфиров целлюлозы. Юлландер (Solubility properties of nonionic water-soluble cellulose ethers in mixtures of water and alcohol. Jullander Ingvar), Acta Chem., Scand., 1955, **9**, № 10, 1620—1633 (англ.)

Понижение вязкости и увеличение мутности р-ров эфиров целлюлозы в спиртоводных смесях автор считает показателем худшей «растворимости», т. е. уменьшения кол-ва молекулярно диспергированной части. Содержание в воде метанола и ацетона почти не оказывает влияния на растворимость этилгидроксиэтилцеллюлозы. При добавлении к воде спиртов (этилового, пропиловых и трет-бутилового) растворимость понижается, достигая минимума при 25 вес. % любого из этих спиртов, и снова повышается при более высоком их содержании. Для этилцеллюлозы минимум растворимости менее резко выражен; для метилцеллюлозы и метилгидроксиэтилцеллюлозы значительного понижения растворимости вовсе не наблюдается. Изменения растворимости находятся в некотором соответствии с известными аномалиями спиртоводных смесей (их поведением в ультразвуковом поле, сжимаемостью, контракцией, вязкостью), приписываемыми образованию агрегатов молекул спирта и воды. Понижение растворимости при добавлении спиртов автор объясняет дегидратацией; наличие максимума — тем, что спиртоводные агрегаты являются хорошими сольватизаторами и р-рителями как для этиловых, так и для гидроксиэтиловых групп; имеет значение и стерич. фактор. Поэтому при возрастающих добавках спирта растворимость повышается, и только при очень высоком содержании спирта происходит десольватация и выпадение эфира целлюлозы из р-ра. С. Г.

54638. Светорассеяние в растворах декстрана. Седлачек (Light scattering by dextran solutions. Sedlaček B.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 278—284; (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 23440.

54639. Экспериментальное изучение динамооптических свойств растворов полистирола как функции

вязкости растворителя. Л е р е (Etude expérimentale des propriétés dynamooptiques des solutions de polystyrolènes en fonction de la viscosité du solvant. L e r a y J o s e p h), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1741—1743 (франц.)

Исследована зависимость начального наклона $\operatorname{tg}\alpha$ кривой угла гашения динамического двойного лучепреломления от вязкости р-рителя η_0 для 4 фракций полистирола, мол. веса M, определенного по светорассеянию $5{,}2\cdot10^6$; $1{,}2\cdot10^6$; $3{,}5\cdot10^6$ и 10^7. Опыты проводились в приборе с внешним ротором при 20° в 4 р-рителях с η_0 0,65—4,2 *спуаз*. Совокупность полученных данных выражается ур-нием $\operatorname{tg}\alpha = A(M)\,f(C)\,\eta_0 + B(M)$, где C — конц-ия, $A(M)$ и $f(C)$ — некоторые функции соответственно от M и C, а B — величина, пропорциональная M. На основании полученных данных возможно определить $\operatorname{tg}\alpha$ для $C = 0$ по зависимости $\operatorname{tg}\alpha$ от η_0 при конечной C и по зависимости $\operatorname{tg}\alpha$ от C при данном η_0. С. К.

54640. Влияние солей на вязкость растворов полиэлектролитов. К о н у э й (Effects of salts on the viscosity of polyelectrolyte solutions. C o n w a y B. E.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 88, 257—274 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследованы вязкости водн. р-ров Na-соли полимеакриловой к-ты (I) и поливинил-*н*-бутилпиридинбромида при низких конц-иях и низких скоростях сдвига в зависимости от конц-ии добавленного NaCl. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$, экстраполированной на нулевую скорость сдвига, от конц-ии р-ра характеризуется наличием максимума, величина которого тем меньше, чем больше конц-ия соли. Характеристич. вязкость р-ров I линейно зависит от lg конц-ии NaCl. Теоретич. расчет конц-ии $c_{\text{макс}}$, при которой наблюдается максимум концентрационной зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$, находящийся в хорошем соответствии с опытом, показал, что $c_{\text{макс}}$ не зависит от среднеквадратичного размера молекул полиэлектролита в р-ре при нулевой конц-ии и, следовательно, не зависит от мол. веса. Форма кривой зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c определяется эффектами взаимодействия противоионов и полииона в р-ре и уменьшением гидродинамич. длины полимерной молекулы и ее заряда с ростом конц-ии. Полученные результаты сопоставлены с данными по вязкости р-ров дезоксирибонуклеиновой к-ты (РЖХим, 1956, 39165). Ю. Л.

54641. Отрицательная тиксотропия водных растворов полиметакриловой кислоты. Э л л и а с а ф, З и л ь б е р б е р г, К а ч а л ь с к и й (Negative thixotropy of aqueous solutions of polymethacrylic acid. E l i a s s a f J., S i l b e r b e r g A., K a t c h a l s k y A.), Nature, 1955, **176**, № 4493, 1119 (англ.)

Не очень концентрированные (порядка 5—10%) водн. р-ры полиметакриловой к-ты застудневают при взбалтывании или при нагревании, после чего при стоянии в течение, напр., одного часа или при охлаждении до комнатной т-ры снова переходят в золь. Этот изотермич. обратимый процесс упрочнения структуры при механич. воздействии авторы называют отрицательной тиксотропией, объясняя его тем, что при течении р-ров легче происходит как образование, так и разрушение межмолекулярных связей. Но в обычных тиксотропных системах преобладает эффект разрушения связей, даже если эти связи прочные, напр. водородные; отрицательная же тиксотропия в случае полиметакриловой к-ты является результатом не только прочности водородных связей, но и других факторов, напр. относительной жесткости ее молекул. С. Г.

54642. Седиментация и электрофорез пористых сфер. Х е р м а н с (Sedimentation and electrophoresis of porous spheres. H e r m a n s J. J.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 527—534 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработан приближенный метод расчета скорости полимерной молекулы, движущейся в центробежном и электрическом поле. Для расчетов применяется модель «гибкого ожерелья», которое свернуто в пористую сферу с равномерным распределением плотности сегментов по объему. Гидродинамич. взаимодействие между полимерными сегментами описывается ур-ниями Озеена. При этом принимается, что полная сила, действующая на жидкость, обладает сферич. симметрией и что поток, обусловленный этой силой, усредняется по сферич. поверхности молекул. Результаты расчетов подтверждают эти допущения. Для скорости седиментации получено ур-ние, аналогичное ур-нию Дебая—Бьюка, в которое также входит параметр проницаемости макромолекул для р-рителя, отличающийся от дебаевского экранирующего отношения лишь численным коэффициентом. При рассмотрении электрофореза отбрасываются все релаксационные эффекты, а для плотности заряда, обусловленного малыми ионами, применяется выражение, выведенное на основе приближения Дебая — Гюккеля для электролитов. Получающееся выражение для электрофоретич. подвижности также включает параметр проницаемости. С. Ф.

54643. Аномальная диэлектрическая дисперсия в растворах полярных макромолекул. Х а м м е р л, К е р к в у д (Anomalous dielectric dispersion in polar macromolecular solutions. H a m m e r l e W. G., K i r k w o o d J. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1743—1749 (англ.)

Развитая ранее (Kirkwood J. G., Fuoss R. M., J. Chem. Phys., 1941, **9**, 329) теория диэлектрич. дисперсии в р-рах полярных полимеров усовершенствована путем учета гидродинамич. взаимодействия сегментов полимерной молекулы. Рассматриваются линейные макромолекулы типа $(-CH_2-CHX-)_n$, состоящие из $2n$ элементов (X — полярный привесок). Вычисляется приведенная поляризация $Q(\omega) = P(\omega)/P(0)$ ($P(\omega)$ и $P(0)$ — соответственно поляризации при частоте $\omega/2\pi$ и нулевой частоте). Показано, что при $n \to \infty$ в выражении для тензора диффузии, определяющем $Q(\omega)$, главную роль играют члены, связанные с гидродинамич. взаимодействием, которые в прежней теории не учитывались. Учитывая гидродинамич. взаимодействие по методу Озеена, авторы получили функцию распределения $G(\tau)$ времен релаксации τ | : $G(\tau) = 2\tau\tau_0(\tau+\tau_0)^{-3}$, где $\tau_0 = (45\pi/64)(\pi/6)^{1/2}a^3\eta_0 n^{1/2}/kT$ (a — эффективная длина связи, η_0 — вязкость р-рителя). С помощью функции $G(\tau)$ получено выражение для $Q(\omega) = J(x) - iH(x)$ $(x = \omega\tau_0)$ по ф-ле $Q(\omega) = \int^{\infty} G(\tau)[1+i\omega\tau]^{-1}d\tau$. Кривая зависимости $H(x)$ от $\lg^{\circ}(\omega/\omega_m)$ ($f_m = \omega_m/2\pi$ — частота, соответствующая максимуму $H(x)$, мало отличается от кривой, полученной в прежней теории. Максим. значение $H(x)\,H_m = 0{,}315$ (в прежней теории 0,285). $f_m = 0{,}044\,kT/a^3\eta_0 n^{1/2}$, т. е. $f_m \sim n^{-1/2}$ (в прежней теории $f_m \sim n^{-1}$) и зависит от η_0, а не от коэфф. трения элемента молекулы, как в прежней теории. Измерив f_m и η_0, можно оценить a. Теория сравнивается с эксперим. данными по р-ру поливинилацетата в толуоле (Funt B. L. Mason S. G., Can. J. Research, 1950, **28B**, 182). Эксперим кривая $H(x)$ (пересчитанная из непосредственно полученной кривой зависимости H от т-ры) удовлетворительно совпадает с теоретич. (если совместить точки H_m). Оцененная из эксперим. значения f_m величина a показывает, что заторможенность внутреннего вращения увеличивает

размеры молекулы примерно втрое, что согласуется с данными других опытов. О. П.

54644. **Диэлектрические свойства полимеров в растворе. II. Исследование растворов полиметилметакрилата в толуоле. Браукке ре, Бюсс, Бок, Верслёйс** (Les propriétés diélectriques des polymères en solution. II. Etude des solutions de polyméthacrylate de méthyle dans le toluène. Brouckere L. de Buess D., Bock J. de., Versluys J.), Bull. Soc., chim. belges., 1955, **64**, № 11-12, 669—695 (франц.; рез. англ.)

В интервале частот 0,01—35 *Мгц* и т-р от —30 до +25° измерялись диэлектрич. постоянные и диэлектрич. потери разб. бензольных и толуольных р-ров 7 образцов полиметилметакрилата (I), охватывающих интервал мол. весов M от 14 000 до 1 750 000. Методика измерений описана в сообщении I (Brouckere de, Van Nechel, Bull. Soc. chim. belges, 1952, **61**, 261). Показано, что энергия активации ΔG^* процесса ориентации диполей является слабой возрастающей функцией т-ры; соответственно с этим энтропия активации весьма мала и отрицательна. В указанных пределах M крит. частота и ΔG^* не зависят от M. Это позволяет заключить, что молекулярные цепочки I в толуоле обладают весьма большой гибкостью; кинетич. единицы — диэлектрич. статистич. элементы (ДСЭ), — движение которых обусловливает дисперсию диэлектрич. постоянной, включают в себя не молекулу в целом , а лишь небольшую ее долю, не зависящую от длины цепи. ДСЭ не обязательно идентичны «классическим» (геометрич.) статистич. элементам цепи. Измерения статич. диэлектрич. постоянной ε_s в бензоле при 25° показали, что ε_s является слабой возрастающей линейной функцией конц-ии c, но при заданном c не зависит от M (2, 275 при $c \to 0$). С помощью соотношения Онзагера по ε_s рассчитаны среднеквадратичные дипольные моменты μ макромолекул; показано, что μ пропорционально $\sqrt{M}$. Из этого следует, что кол-во мономеров в ДСЭ постоянно и весьма мало — порядка 2. Это свидетельствует о большой (хотя и не полной) свободе внутреннего вращения в цепях I. С. Ф.

54645. **Строение студнеобразующих пектинов и механизм образования ими гелей. Тёрёк** (Zselirozó pektinek szerkezete és gélképzésük mechanizmusa. Török Gabor), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1953, **3**, № 1, 83—93 (венг.)

Остаток ангидрогалактуроновой к-ты (I) способен связывать дипольными силами 8 молекул H_2O, каждая из которых способна связывать еще 2 молекулы H_2O. С учетом среднего содержания пектина (II) (1,2—1,3%) и воды (35%) в фруктовых джемах сделан вывод, что гидратная оболочка, располагающаяся вокруг пектиновой цепи шестислойная: на 1 *г* порошкообразного II приходится 24 *г* H_2O (504 моля на 1 моль I). Молекулы сахарозы (III) располагаются в гидратной оболочке между пектиновыми цепями под углом, зависящим от pH среды, с активными группами, повернутыми в сторону активных групп II. Студнеобразование заключается во взаимной дегидратации II и III. При добавлении II к насыщ. 68%-ному р-ру III в воде, III дегидратируется до $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 5/2H_2O$(IV) или $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 7/2\ H_2O$ (V) (Young-Jones, J. Phys. and Colloid. Chem., 1949, **53**, 1334), освободившаяся вода растворяет II. При обычных конц-иях кол-во освободившейся воды $\approx ^2/_3$ оптимального, поэтому образуется только 5 слоев молекул воды вокруг пектиновой цепи, следовательно, и II находится в частично дегидратированном состоянии. При охлаждении р-ра ниже т. пл. IV (45,7°) или V (27,8°) образуется гель, твердость которого соответствует ориентировке молекул III при данном pH. Различие в образовании гелей из II с одинаковой степенью полимеризации (n) и одинаковым содержанием $COOCH_3$ объясняется различным значением COOH/ /COOK. Пропусканием р-ра II через катионообменные смолы получен II, не содержащий катионов. Твердость гелей максимальна, когда 1 ион Са приходится на 340 молекул галактуроновой к-ты. Определенная по Штаудингеру n=400. Следовательно, Ca^{2+} играет роль удлинителя цепи, соединяя COOH-группы, находящиеся в конце цепи. И. А.

54646. **Текстура кристаллических высокополимеров. Стюарт** (Die Textur von kristallinen Hochpolymeren. Stuart H. A.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 7, 285—289 (нем.)

Рассмотрены характерные особенности поведения полимеров при кристаллизации и плавлении. Автор считает, что наличие температурного интервала плавления может быть обусловлено наличием посторонних примесей в кристаллич. решетке, наличием молекулярных разветвлений и другими причинами, а не только прохождением одной молекулы через аморфные и кристаллич. области. Подчеркивается значительно меньшая роль кооперативных эффектов упорядочения у полимеров, что также может привести к возникновению интервала плавления, и влияние на интервал плавления различных изменений энтропии при кристаллизации и возникновение в аморфных областях напряжений. В свете этих представлений рассмотрен вопрос о соотношении аморфной и кристаллической фаз в полимере в зависимости от условий охлаждения. Обсуждена фибриллярная и сферолитная структуры кристаллич. полимеров. Автор считает, что возникновение фибриллярных образований обусловлено тем, что при возникновении центра кристаллизации теплота кристаллизации передается окружающим частям молекул, повышая энергию их теплового движения. Это приводит к возникновению индуцированных вторичных зародышей, стабильность которых определяется условиями отвода тепла кристаллизации. На основе этого делается заключение, что условия кристаллизации наиболее благоприятны у цепей, проходящих в направлении первичных зародышей, что должно привести к возникновению фибриллярных образований. Механизм возникновения сферолитов, в частности, из фибрилл, автор считает невыясненным. Ю. Л.

54647. **Образование сферолитной структуры в полигексаметиленадипамиде (найлон 66). I. Структура и оптические свойства сферолитов при комнатной температуре. Баррьо, Гронхольц** (Formation of spherulitic structure in polyhexamethylene adipamide (66 nylon). I. Structure and optical properties of spherulites at room temperature. Barriault R. J., Gronholz L. F.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 89, 393—403 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследованы сферолиты, образующиеся при кристаллизации найлона 66. Исследование тонких (10—20 μ) пленок найлона 66 с помощью поляризационного микроскопа показывает, что сферолиты образуются вблизи точки плавления и растут до тех пор, пока не сталкиваются друг с другом. Они обладают положительным ($\sim$0,01) двойным лучепреломлением в радиальном направлении (т. е. больший показатель преломления соответствует колебаниям, параллельным радиусу сферолита). Это объясняется тем, что полимерные цепи в сферолите ориентированы тангенциально, а межмолекулярные водородные связи параллельны радиусу сферолита, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Теоретич. значение двойного лучепреломления, вычисленное, на основе предложенной структуры, больше экспериментального (0,0375), что указывает на несовершенство структуры. Рентгеноструктурный анализ указывает на одинаковое строение кристаллитов, как входящих, так и не входящих

в состав сферолитов. На поверхности образцов наблюдалось образование сплошных «транскристаллических» областей, которые образуются при тех же т-рах, что и сферолиты. Авторы объясняют это большей вероятностью нуклеации сферолитов на поверхности образца, которые сливаются в транскристаллич. области. Двойное лучепреломление транскристаллич. областей положительно в перпендикулярном к поверхности направлении и также близко к 0,01. Рентгенографич. исследование плавления найлона 66 показало, что его истинная термодинамич. точка плавления лежит на 15° выше т-ры, обычно принимаемой за т-ру плавления. Форма поверхностей раздела между сферолитами указывает на то, что при данной т-ре радиальная скорость роста сферолитов постоянна. О. П.

54648. Зависимость скорости кристаллизации полиэфиров от молекулярного веса. Т а к а я н а г и (Molecular weight dependence of rate of crystallization in polyesters. T a k a y a n a g i M o t o w o), J. Polymer Sci., 1956, 19, № 91, 200—205 (англ.)

Исходя из ур-ния для скорости кристаллизации $\ln (1/a) = CG^p At^n$, где a — объемная доля незакристаллизованного в-ва в момент t; C, p и n — константы, A и G — скорости образования центров кристаллизации и роста их, соответственно, и принимая экспоненциальную зависимость A и G от т-ры, автор получил ур-ние скорости кристаллизации, включающее величину E_D — энергию активации роста центров кристаллизации и T_m — т-ру плавления полимера (РЖХим, 1955, 31404). Принимая, что для кристаллизации при т-рах ниже т-ры максим. скорости кристаллизации E_D есть энергия активации вязкого течения и используя полученную автором ранее зависимость вязкости полиэфиров от мол. веса и т-ры (РЖХим, 1956, 39770), позволяющую определить связь E_D с мол. весом и т-рой, автор дает зависимость скорости кристаллизации от мол. веса вида: $\ln (1/t_h) = C_5 - qM^{1/2}$, где t_h — время, соответствующее $a = 1/2$, C_5 и q — константы. Для т-р, близких к т-ре плавления, ур-ние приобретает более сложный вид: $\ln (1/t_h) = C_6 = qM^{1/2} - (B/nK)\, T_m^2 / (T_m - T)^2\, T$. Полученные ур-ния проверены на полиэтиленсукцинате и полиэтиленадипате. Из зависимости величины $[\ln (1/t_n) + qM^{1/2}]\, 2{,}3$ от $T_m^2\, [T_m - T)^2\, T$ может быть найдена константа B, связанная с теплотой плавления и поверхностной свободной энергией на границе кристалл — жидкость. Из полученных данных автор делает вывод о гомог. механизме зародышеобразования для полиэтиленадипата. Ю. Л.

54649. Изменения ширины линии протонного магнитного резонанса в полимерах. О д а д з и м а, С о м а, К о и к е (Line-width transition of the proton magnetic resonance in polymers. O d a j i m a A k i r a, S o h m a J u n k i c h i, K o i k e M i t s u r u), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1959—1960 (англ.)

При помощи протонного магнитного резонанса исследовано поведение привесков полимерных цепей при стекловании полимеров. В полиметилметакрилате (I), обладающем длинными привесками, ширина линии изменяется в два этапа, а в полихлорвиниле, обладающем маленькими привесками, — в один этап. Высокотемпературная точка перехода в I, повидимому, соответствует переходу в той же области т-р, наблюдаемому при измерении упругих и диэлектрич. констант на звуковых или еще более низких частотах, а низкотемпературная точка перехода — точке перегиба на кривой зависимости скорости ультразвука от т-ры. Низко- и высокотемпературные области перехода в I связаны соответственно с внутренним вращением в главной цепи и в привесках. О. П.

54650. Вязко-эластические свойства полиизобутилена (и других аморфных полимеров) на основании изучения релаксации напряжений. IX. Изложение результатов. Т о б о л ь с к и й, К а т с и ф ф (Elastoviscous properties of polyisobutylene (and other amorphous polymers) from stress-relaxation studies. IX. A summary of results. T o b o l s k y A r t h u r V., C a t s i f f E p h r a i m), J. Polymer Sci., 1956, 1956, 19, № 91, 111—121 (англ.; рез. франц., нем.)

Обзор работ, проведенных за последнее время Тобольским с сотрудниками по изучению вязкоэластических свойств полиизобутилена и других аморфных полимеров. Рассмотрен принцип температурно-временной суперпозиции, вычисление характеристич. времени релаксации, характеристич. т-ры. Описан метод расчета функции распределения времен релаксации на основании функции $E_\tau\ (t) = f\ (\lg t)$ ($E_\tau\ (t)$ — напряжение как функция времени для образца, поддерживаемого при постоянной деформации). На основании функции распределения определяются вязкость и компоненты динамич. модуля. Рассмотрена температурная зависимость характеристич. времени релаксации. Расчеты, проведенные на основании полученных закономерностей, показывают хорошее совпадение с экспериментом. Библ. 21 назв. Ю. Л.

54651. Исследование влияния вибрации на релаксационные процессы в резинах. С л о н и м с к и й Г. Л., А л е к с е е в П. И., Докл. АН СССР, 1956, 106, № 6, 1053—1056

Исследовано влияние действия переменной силы звуковой частоты на релаксацию статически сжатого образца резины в области т-ры стеклования. Если к образцу приложено постоянное одноосное сжимающее напряжение, которому соответствует деформация $\Delta\varepsilon$, то при наложении синусоидальных механич. колебаний наблюдается развитие дополнительной деформации, в результате чего новое условно равновесное состояние характеризуется более низким значением модуля. Эффект наблюдается в узком интервале частоты вибрации и т-ры. Явление изучено в зависимости от условий деформации — величины нагрузки и амплитуды динамич. силы. С возрастанием амплитуды уд. нагрузки величина эффекта, характеризуемая $\Delta\varepsilon$, возрастает. При этом вибрация вызывает бо́льшее дополнительное развитие деформации, чем соответствующее увеличение статич. нагрузки. Положение максимума кривой зависимости $\Delta\varepsilon$ от т-ры не зависит от частоты вибрации; частотная область проявления эффекта в первом приближении не зависит от т-ры; это указывает на невозможность взаимной компенсации влияний т-ры и частоты, характерной для механич. релаксационных процессов. Авторы считают что обнаруженный эффект обусловлен взаимовлиянием релаксационных процессов изменения формы и объема тела, т. е. процессов перегруппировок, приводящих к изменению формы молекул и изменению плотности упаковки. Предполагается, что эффект вибрации обусловлен происходящим при убывании переменной силы возрастанием объема образца, которое происходит не в фазе с переменной силой; это способствует в момент возрастания силы, протеканию релаксационных процессов, приводящих к увеличению величины деформации сжатия. Ю. Л.

54652. Окислительная релаксация напряжений в натуральном каучуке, вулканизованном ди-*трет*-бутилперекисью. У р е (Oxidative stress relaxation of natural rubber vulcanized with di-*tertiary*-buty peroxide. O r e S v e i n), Acta. chem. scand., 1955, 9, № 6, 1024—1026 (англ.)

Изучалась релаксация напряжений в НК, вулканизованном ди-*трет*-бутилперекисью, происходящая в результате окислительных процессов при 90—140° и вытяжке 120—125% на воздухе и в атмосфере O_2 в зависимости от наличия сажи, способа и глубины вулканизации, предварительной обработки образцов. Энергия активации релаксационного процесса равна 22,7 *ккал/моль*. Сопоставляются скорости деструкции и структурирования. Обсуждается влияние природных антиоксидантов и перекисных соединений, образующихся в вулканизатах. Т. Г.

54653. **Некоторые данные по вязко-эластическим свойствам поливинилхлорида. Ровнер** (Několik poznatků ze studia viskosně elastických vlastnosti polyvinylchloridu. Rovner Jiři), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 65—66 (чеш.; рез. русс., англ.)

Проведены измерения деформации непластифицированного поливинилхлорида при постоянном напряжении и установлена связь между величиной деформации и средневискозиметрич. мол. в сом. Сделано заключение, что описание полимера, основанное только на значении константы *K* Фикентчера, является недостаточным. Различия в поведении между отдельными полимерами с одинаковыми значениями *K* не могут быть приписаны только различной ширине функции распределения по мол. весам. Ю. Л.

54654. **Скорость ультразвуковых волн в высокополимерах. Часть II. Вада** (高分子物質の超音波音速 第2報．和田八三久)，應用物理 Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1945, **24**, № 7, 287—292 (япон.; рез. англ.)

Измерены скорости ультразвуковых волн (частота 1,46 *Мгц*) в найлоне 6, поливинилхлориде, целлулоиде, эбоните, полиэтилене, фенольной смоле и бакелите в зависимости от т-ры в интервале 10—90°. В первых 4 полимерах температурные коэфф. скорости звука скачкообразно изменяются при т-рах T_m, соответствующих переходам второго рода, определенным из измерений термич. расширения соответствующих в-в. Отношение температурного коэфф. скорости звука к коэфф. объемного термич. расширения выше и ниже T_m приблизительно постоянно. Коэфф. поглощения ультразвука, рассчитанный на длину волны, возрастает вблизи T_m. Исследована связь между скоростью ультразвука и плотностью при комнатной т-ре для 32 полимеров. Зависимость «скорость ультразвука — плотность» сходна с аналогичной зависимостью, для жидкостей с малым мол. весом. 4. I см. РЖХим, 1956, 39773. Б. К.

54655. **Новая диэлектрическая дисперсия в низкотемпературной фазе длинно-цепного нормального первичного спирта с вероятным углеродным числом 32. Такамацу** (A new dielectric dispersion in long — chain normal primary alcohol of probable carbon number 32 at lower temperature phase. Takamatsu Toshiaki), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 12, 1049—1054 (англ.)

Описаны опыты по выявлению и исследованию характера аномальной дисперсии диэлектрич. постоянной в низкотемпературной фазе (значительно ниже т-ры плавления) указанного в заглавии спирта (I), полученного экстракцией из карнаубского воска. Т-ра плавления I равна 87°. Углеродное число было установлено на основе рентгенографич. анализа. Высокотемпературная фаза I (68—86°) характеризуется тем же диэлектрич. поведением, которое известно для других *н*-спиртов с длинными цепями (напр., гекса-и октадецилового) и приписывается молекулярному вращению вокруг длинной оси, сопровождающемуся передачей протона и возникновением протонной проводимости. Наряду с этим обнаруживается другая область дисперсии, цебаевского типа, в интервале 0—60°, никогда ранее не наблюдавшаяся для более коротких гомологов I. Времена релаксации τ в этой области меньше, нежели в высокотемпературной, и характеризуются довольно широким распределением. Поскольку гидроксилы являются единственными полярными группами в кристалле I, наличие этой дисперсии следует приписать какой-либо форме их движения, вероятнее всего, оно носит характер переориентации, обусловленной заторможенным вращением или закручиванием цепочек I. С. Ф.

54656. **О влиянии молекулярной ориентации на спектр диэлектрической релаксации (новые области дисперсии). Мюллер, Хуфф** (Über die Beeinflussung des dielektrischen Relaxationsspektrums durch Molekülorientierung (Neuauftretende Dispersionstellen). Müller F. H., Huff Karl), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 3, 157—158 (нем.)

Показано, что в результате вытяжки полиамина из гексаамина и себациновой к-ты наблюдающийся в невытянутой пленке максимум потерь при —85° незначительно увеличивается и заметно возрастает при повторной вытяжке в направлении, перпендикулярном направлению первой вытяжки. Обнаружено, что в вытянутых образцах возникают новые максимумы потерь в области т-р от—20 до +20°. Возникновение новых максимумов при вытяжке наблюдалось также для пластифицированного поливинилхлорида. Ю. Л.

54657. **Температурный сдвиг максимума диэлектрических потерь высокополимеров с изменением частоты. Турн, Вюрстлин** (Die Temperaturverschiebung der dielektrischen Verlustfaktormaxima von Hochpolymeren mit der Frequenz. Thurn H., Würstlin F.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 3, 133—139 (нем.)

На большом числе литературных данных показано, что температурный сдвиг максимума диэлектрич. потерь с частотой одинаков для многих высокополимеров. Все полимеры можно разделить на две группы (1A и 1B), у которых изменение положения максимума потерь с частотой описывается одним выражением. Одна из этих групп, у которой положение максимума относительно мало изменяется с частотой, подразделяется на две подгруппы. К группе 1A относятся все полимеры, у которых подвижность цепей сильно ограничена за счет стерич. факторов, дипольного взаимодействия или сшивания; к группе 1B относятся полимеры, у которых нет таких ограничений. С помощью полученных соотношений для любой частоты до 10^8 *гц* можно вычислить температурное положение максимума, если известно его положение для данной частоты и принадлежность полимера к определенной группе. Аналогично может быть вычислена энергия активации, уменьшающаяся с ростом частоты. К в-вам второй группы относятся те, у которых наблюдается существенная зависимость положения максимума потерь от частоты и которые обладают побочными максимумами, не обусловленными подвижностью цепей. Ю. Л.

54658. **Ориентация волокон в электрическом поле. Айзард** (The orientation of fibres in an electric field. Isard J. O.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 5, 176—179 (англ.)

Разработан способ изучения под микроскопом текстильных волокон как горизонтально расположенных, так и в поперечном сечении, без применения жидкостей и реагентов, вызывающих набухание. Отрезки волокна длиной 1,3 *мм* диспергируются в вязкой высококипящей жидкости, имеющей уд. вес, близкий к уд. весу волокна. Диспергированное в-во помещается в укрепленную на предметном стекле ячейку диам. 1 *см* и глубиной 1 *мм*. Верхняя и нижняя стенки ячейки, образуемые покровным и предметным стеклами, покрываются прозрачной пленкой окиси олова и присоеди-

няются к источнику переменного тока 230 *в*. При замыкании цепи волокна, до того лежащие обычно на одной из горизонтальных поверхностей ячейки, ориентируются в направлении, параллельном электрич. полю, т. е. располагаются вертикально. Эффект приписывается разной электропроводности волокна и жидкости или, если электропроводность того и другого малы,— различию их диэлектрических постоянных. С. Г.

54659. Ориентация волокон в электрическом поле. Уайтхед, Лароз, Айзард (The orientation of fibres in an electric field. Whitehead S., Larose P., Isard J. O.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 12, 452 (англ.)

Замечания к ранее опубликованной работе (РЖХим, 1956, 54658). Ю. Л.

54660. Изменения электрического сопротивления при деформации резиновых пластин, покрытых графитом. Надор (Elektromos ellenállás változása grafitozott felületü gumilemezek deformációjánál. Nádor Béla), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 11, 353—356 (венг.; рез. русс.)

Электрическое сопротивление покрытых графитом резиновых пластин при их растяжении является квадратичной функцией величины растяжения. Сопротивление растянутых графитированных резиновых пластин уменьшается при хранении их в растянутом состоянии. Причиной такого уменьшения является, очевидно, релаксация молекул каучука в поверхностном слое. Ю. Л.

54661. Сродство метильного радикала к виниловым мономерам. Часть I. Стирол и фенилированные этилены. Левитт, Леви, Шварц, Станнетт (Methyl affinities of vinyl monomers. Part I. Styrene and phenylated ethylenes. Leavitt F., Levy M., Szwarc M., Stannett V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5493—5497 (англ.)

При термическом распаде перекиси ацетила в смеси мономера (M) с изооктаном (S) (или метилэтилкетоном) происходит образование различных кол-в CH_4 и CO_2 в зависимости от состава смеси и природы мономера. Отношение CH_4/CO_2 определяется конкуренцией р-ций $CH_3 +$ *изо*-$C_8H_{18} \rightarrow CH_4 +$ *изо*-C_8H_{17} (k_1) и $CH_3 + M \rightarrow CH_3M$ (k_2). Величина $k_2/k_1 = [(S)/(M)] [(CH_4/CO_2)_S - (CH_4/CO_2)_m] / C(H_4/CO_2)_m$ (индексы *s* и *m* указывают на распад в чистом р-рителе и в смеси с мономером). Получены следующие значения k_2/k_1 при 85° (первая цифра) и сродства к $CH_3\cdot$, принимая сродство C_6H_6 за единицу (РЖХим, 1955, 45502): стирол 651, 1630, α-метилстирол 755, 1890, 1,1-дифенилэтилен 895, 2240, транс-стильбен 84, 205, 1,1,2-трифенилэтилен 34, 85, тетрафенилэтилен <10, <25. Величина $E_2 - E_1$ составляет от —2,4 до —6,5 *ккал/моль* (± 2 *ккал/моль*). Х. Б.

54662. Фотополимеризация виниловых соединений, сенсибилизированная красителями. Полимеризация стирола с помощью цианиновых красителей. II. Ватанабе, Коидзуми (Dye sensitized photopolymerization of vinyl compounds. Polymerization of styrene by cyanine dyes. II. Watanabe Ai, Koizumi Masao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 141—146 (англ.)

По методу, описанному ранее (часть 1, РЖХим, 1956, 22622), исследована фотополимеризация стирола (I) в смеси с бутанолом (15 : 1), сенсибилизированная пинацианолиодидом (II), ($6 \cdot 10^{-6}$ *M*), при облучении светом в области с максимумом поглощения II (580 и 630 *мμ*). Скорость обесцвечивания II и V при 60° значительно больше, чем при 40°. Квантовые выходы выцветания II и инициирования полимеризации имеют порядок 10^{-4}. Число актов инициирования полимеризации, приходящихся на одну разложившуюся молекулу II при 40°, <1, при 60° равно ~ 2. Авторы считают, что возбужденная светом молекула II взаимодействует с молекулой мономера, что может вести к инициированию полимеризации и к распаду молекулы II. Оба процесса требуют энергии активации. Осколки могут входить в полимер, при этом полимер также может быть сенсибилизатором. Р. М.

54663. Фотолиз полиметилвинилкетона. I. Реакции и кинетика. II. Получение привитых полимеров. Гийе, Норриш (The photolysis of polymethylvinylketone. I. Reactions and kinetics. II. The preparation of graft polymers. Guillet J. E., Norrish R. G. W.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A233**, № 1193, 153—172, 172—183 (англ.)

I. Исследован фотолиз (λ 313 *мμ*) полиметилвинилкетона (I) в р-ре диоксана при 25—80°. Изменение мол. весов рассчитывалось из вискозиметрич. и осмометрич. данных и данных, полученных с помощью ультрацентрифуги. Начальная скорость относительного изменения вязкости полимеров в ходе р-ции ($[\eta_0]/[\eta]-1$) пропорциональна интенсивности света, обратно пропорциональна конц-ии полимера и не зависит от присутствия ингибиторов; увеличение конц-ии двойных связей в начальной стадии р-ции, пропорциональное $c\Delta E$ (c— конц-ия полимера, ΔE — изменение уд. коэфф. поглощения при 230 *мμ*), является линейной функцией от интегральной дозы. Квантовые выходы образующихся при фотолизе газообразных продуктов при 25 (первая цифра), 50 и 80° равны: CO 0,0017, 0,010; 0,016; CH_4 0,0007; 0,0042; 0,008; CH_3CHO; 0,038; 0,060; 0,012. Полученные результаты рассмотрены, исходя из представлений о протекании при фотолизе кетонов следующих двух первичных р-ций: $R-CO-R' + h\nu \rightarrow R\cdot + R'-CO\cdot \rightarrow R\cdot + R'$. (Bamford C. H., Norrish R. G. M., J. Chem. Soc., 1935, 1504). Высказано предположение о том, что при фотолизе I, наряду с процессами деструкции, протекает также и р-ция полимеризации за счет двойных связей, образующихся по р-ции (1).

II. Привитые сополимеры I с акрилонитрилом, метилметакрилатом и винилацетатом получены фотополимеризацией соответствующего мономера в присутствии I (λ 313 *мμ*, 25°). А. П.

54664. Изучение фотополимеризации паров винилхлорида. I. Накацука, Коидзуми (Study on the photopolymerization of vinyl chloride vapor. I. Nakatsuka Kazuo, Koizumi Masao), J. Inst. Polytechn. Osaka City, Univ., 1953, **C4**, № 2, 211—219 (англ.)

Исследована кинетика фотополимеризации паров винилхлорида (I) в присутствии Hg при 10—95° (λ ⩾ 1850A). Полимер образуется главным образом на передней стенке дилатометра, причем скорость его образования пропорциональна интенсивности света и давлению паров I и Hg; полная энергия активации равна 6 *ккал/моль* (41—95°). Введение в дилатометр латунной проволоки увеличивает, а кварцевого стержня— уменьшает скорость р-ции. На основании полученных результатов сделан вывод, что фотополимеризация паров I является гетерог. процессом, некоторые стадии которого (обрыв) протекают на стенке сосуда. Отмечается, что прекращение облучения полностью останавливает полимеризацию. Этот факт указывает, по мнению авторов, на малую продолжительность жизни полимерных радикалов. А. П.

54665. Изучение фотополимеризации паров винилхлорида. II. Накацука, Като (Studies on the photopolymerization of vinyl chloride vapor. II. Nakatsuka Kazuo, Kato Shunji), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 220—226 (англ.)

Показано, что скорость полимеризации паров винилхлорида (I) при облучении светом искрового разряда между Al-электродами в присутствии паров Hg такая же, как и в их отсутствие, т. е. Hg играет роль сенсибилизатора, а не катализатора. Линейная зависимость скорости полимеризации от интенсивности света и конц-ий I и Hg может быть объяснена на основании предположения, что инициирование осуществляется в газовой фазе, а обрыв — на стенке сосуда. А. П.

54666. **Полимеризация кристаллического акриламида под действием γ-лучей. Шульц, Хенглейн, Штейнвер, Бамбауэр** (Polymerisation von kristallinem Acrylamid durch γ-Strahlen. Schulz Rolf, Henglein A., Steinwehr H. E. v., Bambauer H. U.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 8, 232 (нем.)

При облучении кристаллич. акриламида γ-лучами при комнатной т-ре последний полимеризуется с образованием частично нерастворимого полимера, причем образование полимера не нарушает кристалличности образца (глубина полимеризации 5—40%). Кристалличность образца исчезает только после экстрагирования из него непрореагировавшего мономера и растворимого полимера; однако и в этом случае сохраняется двойное лучепреломление, которое исчезает только после прогрева образца до 180—190°. Растворимый полимер оптически изотропен. Авторы рассматривают полимеризацию кристаллич. акриламида как особый случай «копирующей полимеризации» (РЖХим, 1955, 25970). А. П.

54667. **Радиационная полимеризация акрилонитрила в растворе и пространственное распределение первичных активных центров. Бенсассон, Прево-Берна** (Polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile en solution et distribution spatiale des centres actifs primaires. Bensasson René, Prevot-Bernas Annette), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 1, 93—95 (франц.)

Исследована кинетика полимеризации акрилонитрила (I) в водн. р-ре и в р-ре диметилформамида (II) под действием γ-излучения; т-ра 20°. Показано, что в гетерог. условиях (р-ритель H_2O) порядок р-ции относительно интенсивности излучения $n = 0{,}73$—$0{,}85$, т. е. такой же, как при гетерог. полимеризации I в присутствии вещественных инициаторов (РЖХим, 1955, 28708) в гомог. условиях (р-ритель II) $n = 0{,}55$. Сделан вывод, что при радиационной полимеризации I распределение первичных радикалов в объеме эквивалентно равномерному распределению. А. П.

54668. **Термическое инициирование виниловой полимеризации растворами церия (4+). Солдик** (Thermal initiation of vinyl polymerization by ceric solutions. Saldick Jerome), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 73—75 (англ.)

Кислые р-ры перхлората нитрата и сульфата Ce(4+) инициируют в темноте полимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата при 23°, протекающую в этих условиях, повидимому, по свободно-радикальному механизму. Свет увеличивает скорость полимеризации. Отмечается, что в присутствии воздуха р-ция, приводящая к исчезновению ионов Ce^{4+}, носит автокаталитич. характер. А. П.

54669. **Каталитическая полимеризация этилена и пропилена. Эйдус, Пузицкий** (Polimerizarea catalitică a etilenei si propilenei. Eidus I. T., Puzitki K. V.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1955, **9**, № 3, 66—108 (рум.)

См. РЖХим, 1955, 18897.

54670. **Полимеризация стирола в присутствии α- и β-бромстирола. Джонс** (The polymerization of styrene in the presence of α- and β-bromostyrene. Jones M. H.), Canad J. Chem., 1956, **34**, № 2, 108—112 (англ.)

Изучена полимеризация стирола (I) в присутствии α- и β-бромстирола (соответственно II и III) при 45 и 70° (инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты) и с помощью УФ-спектроскопич. исследований полученных полимеров показано, что II и III не сополимеризуются с I. Данные по влиянию II и III на мол. веса полимеров показывают, что эти соединения являются очень эффективными передатчиками цепи, несколько снижая скорость полимеризации I; при 70° константы передачи соответственно равны 1,0 и 0,2. А. П.

54671. **Прививочная полимеризация и разветвленность. Вокс** (Graft polymerization and branching. Voeks John F.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 87, 123—128 (англ.; рез. франц., нем.)

Из обычных представлений о механизме прививочной полимеризации автор вывел ур-ние для отношения кол-ва привитого полимера к общему кол-ву вновь образовавшегося полимера. Указывается, что способность полимера к прививочной полимеризации, т. е. к участию в р-ции передачи цепи через полимер, подчиняется обычной схеме Q—e (РЖХим, 1955, 45663). А. П.

54672. **Передача цепи при сополимеризации. Веселый** (Přenos řetězců při kopolymeraci. Veselý Karel), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1290—1292 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 155—158 (англ.; рез. русс.)

Выведено выражение для средней длины степени полимерных цепей при сополимеризации двух мономеров с учетом различных видов обрыва кинетич. цепей и передачи цепи через молекулы мономеров, р-рителя и инициатора. Д. Т.

54673. **Передача цепи при полимеризации в растворе. III. Метилакрилат. Гадкари, Капур** (Chain transfer in solution polymerization III. Methyl acrylate. Gadkary S. D., Kapur S. L.), Makromolek. Chem., 1955, **17**, № 1, 29—38 (англ.; рез. нем.)

Из данных по влиянию р-рителей на мол. веса полимеров, образующихся при полимеризации метилакрилата в р-ре (инициатор — перекись бензоила, т-ра 80°), авторы рассчитали значения $K_C \cdot 10^5$: бензол 4,5, толуол 27, изопропилбензол 162, циклогексан 12, ацетон 11, метилэтилкетон 36,1, циклогексанон 55, хлорбензол 5,2, *о*-дихлорбензол 7,1, $CHCl_3$25,CCl_4 12,5 ($K_C = k_{пер} / k_р$, где $k_{пер}$ и $k_р$ — константы скоростей р-ций передачи и роста цепи). Мол. веса полимеров рассчитывались из вискозиметрич. измерений в р-ре C_6H_6 по ур-нию $[\eta] = 1{,}28 \cdot 10^{-4} M^{0{,}7143}$ (конц-ия в *г* на 100 *мл*). Рассмотрены возможные причины пониженного (по сравнению с обычно наблюдаемым) значения K_C для CCl_4. Часть II см. РЖХим, 1956, 19456. А. П.

54674. **К вопросу о механизме каталитической полимеризации ненасыщенных соединений. Гантмахер А. Р., Медведев С. С.**, Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6, 1031—1034

На основе критич. рассмотрения данных по кинетике каталитич. полимеризации винилалкиловых эфиров, стирола и изобутилена сделан вывод о возможности протекания этого процесса в полярных р-рителях или при высокой т-ре в присутствии апротонных к-т без добавок сокатализатора. Предполагается, что различие в зависимостях скорости полимеризации от конц-ии мономера в присутствии сокатализатора и без него вызвано различием в механизмах инициирования: в первом случае происходит образование ионной пары из комплекса катализатор+сокатализатор+мономер, во втором — р-ция мономера с комплексом катализатор+ + мономер приводит к образованию полярного соединения. Т. Г.

54675. Исследование в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сообщение 6. Сополимеризация винилкапролактама и метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила и 2,2'-азобиснитрила изомасляной кислоты. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Хомутов А. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 919—924

При сополимеризации винилкапролактама и метилметакрилата при 60° (инициаторы — перекись бензоила и динитрил азодиизомасляной к-ты) образующиеся полимеры обогащены метилметакритом. Образование совместных полимеров при полимеризации подтверждено исследованием растворимости полученных полимеров в различных р-рителях. Сообщение 5 см. РЖХим, 1956, 4050. А. П.

54676. Химия полимеризации капролактама. Херманс (Chemistry of caprolactam polymerization. Hermans P. H.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 9, 493—501 (англ.)

Изучалось полимеризационное равновесие при термич. полимеризации ε-капролактама (I) при 221,5° и 253,5° в присутствии 0,05—2,5 *моль* H_2O на 1 *моль* I. В равновесной смеси определялось содержание циклич. олигомеров I экстракцией H_2O или CH_3OH, конечные группы определялись потенциометрич. титрованием в р-ре бензилового спирта. Непрореагировавший I отделялся от полимера сублимацией в вакууме, после чего линейная фракция полимера отделялась от циклич. адсорбцией на ионообменной смоле. С повышением дозировки H_2O в исходной смеси кол-во непрореагировавшего I и его циклич. олигомеров увеличивается. Значения константы равновесия K_1 образования и гидролиза амидной связи в линейных молекулах зависят от т-ры и состава смеси и удовлетворительно совпадают со значениями, определенными титрованием конечных групп при поликонденсации ω-аминогептановой к-ты (образованием лактама в этих условиях можно пренебречь). Значения константы равновесия K_2 образования и гидролиза амидной связи в I, определенные из отношения K_2/K_1, удовлетворительно совпадают со значениями, определенными путем непосредственного определения кол-ва ε-аминокапроновой к-ты, что указывает на независимость реакционной способности концевых групп от мол. веса полимера. Этот результат согласуется с общей теорией поликонденсации, данной Флори и Шульцем. При полимеризации I в присутствии H_2O, кроме обратимого процесса образования и гидролиза амидной связи, существенную роль играет р-ция присоединения I к концам полимерной цепи. И. Т.

54677. Каталитическая полимеризация ε-капролактама в присутствии безводного ацетата натрия как катализатора. Хжчонович, Моневский (Katalityczna polimeryzacja ε-kaprolaktamu wobec bezwodnego octanu sodu jako katalizatora. Chrzczonowicz Stanisław, Moniewski Jerzy), Zesz. nauk. Politechn. Łódzkije, 1954, № 1, 77—96 (польск.; рез. англ., русс.)

Изучалась полимеризация ε-капролактама в присутствии 0,15—1,1 вес.% безводн. CH_3COONa при 268°. Зависимость прироста т-ры в реакционной массе от времени полимеризации имеет S-образный характер; величина индукционного периода уменьшается с увеличением конц-ии катализатора. Степень полимеризации, определенная вискозиметрически в конц. H_2SO_4, достигает максимума в течение 30—40 мин., после чего падает. Выход полимера составляет 70%. И. Т.

54678. Полимеризация ε-капролактама действием щелочных карбонатов I. Быстрая полимеризация ε-капролактама действием карбоната натрия. Вихтерле, Шебенда (Polymerisace ε-kaprolaktamu alkalickymi uhličitany I. Rychla polymerisace kaprolaktamu uhličitanem sodným. Wichterle Oto, Šebenda Jan), Chem. listy, 1955, 49, № 9, 1293—1297 (чеш.)

На полимеризацию ε-капролактама (I) $NaHCO_3$ действует как быстрый катализатор в безводн. среде. При 275° добавка ~0,25% $NaHCO_3$ вызывает за 10 мин. полимеризацию I на 80%; дальнейшее увеличение $NaHCO_3$ не увеличивает выхода полимера. Исследовано влияние воды при 260° путем введения в реакционную смесь высушенного и невысушенного CO_2. Механизм полимеризации I такой же, как при использовании в качестве катализаторов щел. металлов или гидроокисей. Инициирование представляет р-цию амидной связи с анионом CO_3^{2-}, при этом выделяется CO_2 и возникает, кроме анионного окончания $\sim$—COO^-, еще анионная группа с отрицательным зарядом на азоте $\sim$—$CON^-\sim$. Д. Т.

54679. Исследование полимеризации и деполимеризации ε-капролактама. II. Влияние разбавителя и оценка размеров сегмента. Юмото (Studies on polymerization and depolymerization of ε-caprolactam. II. The effects of the diluent and an estimation of the size of the «segment». Yumoto Hirosuke), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 2, 101—106 (англ.)

Изучена полимеризация ε-капролактама (I) в присутствии тимола в качестве разбавителя в интервале 200—257°. По вязкости р-ров в крезоле рассчитывалась степень полимеризации полученных полимеров. Число молей A усредненных единиц макроброуновского движения меняется с разбавлением по закону: $A = S + L_1^0 + L_2^0 + L_3^0 + (1 - L_1^0 + 2L_2^0 + 3L_3^0)\,\alpha$ (1), где S — число молей разбавителя; L_1^0, L_2^0 и L_3^0 — число молей I и его ди- и тримеров в состоянии равновесия; α — число молей сегментов при условии, что 1 моль I полностью полимеризуется в цепную молекулу поликапрамида. Средняя единица макроброуновского движения равна 2,8 моля структурных единиц. Так как структурная единица состоит из 7 атомов, величины сегмента равны 7×2,8 (≈19,5 атомов). Из температурной зависимости константы равновесия определено уточненное значение энергии раскрытия кольца I (3,4—3,6 *ккал/моль*), что хорошо совпадает с значением, найденным калориметрически. Кол-во образующегося I и его ди- и тримеров больше в полимерной системе, содержащей тимол, чем без него; это указывает на то, что р-ции полимеризации и деполимеризации имеют различный порядок. Часть I см. РЖХим, 1956, 43434. И. Т.

54680. Получение и свойства β-оксиэтильных производных поливинилового спирта (β-оксиэтилоксиполивинил). Шампетье, Лагаш (Préparation et propriétés de dérivés β-hydroxyéthylés de l'alcool polyvinylique (β-hydroxyéthyloxypolyvinyles). Champetier G., Lagache M.), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 17, 1135—1137 (франц.)

Описаны условия синтеза β-оксиэтильных производных поливинилового спирта действием окиси этилена на поливиниловый спирт в щел. среде с последующим разбавлением реакционной смеси водой, нейтр-цией щелочи иодистоводородной к-той и выделением конечного продукта ацетоном. Степень замещения достигает 80%. Р-ция не проходит через стадию образования промежуточного молекулярного соединения поливинилового спирта с основанием и зависит от реакционноспособности гидроксильных групп, обусловленной большей или меньшей их блокировкой внутри- или межмолекулярными водородными связями. Н. М.

54681. Органополисилоксаны, содержащие органометаллические заместители с металлами 4-й группы

в боковых цепях. Сейферт, Рохов (Organopolysiloxanes containing group IV organometallic substituents in the side chains. Seyferth Dietmar, Rochow Eugene G.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 543—558 (англ.; рез. нем., франц.)

Введение в молекулу силана (I) общей ф-лы $(CH_3)_2SiX_2$, где $X = Cl$, OCH_3, OC_2H_5, положительного заместителя $(CH_3)_3M$, где $M = C$, Si, Ge, Sn, приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия в полисилоксанах, полученных на основе **I**. Способность к гидролизу и конденсации I увеличивается с увеличением атомного веса центрального атома заместителя в ряду $C < Si < Ge \sim Sn$. Энергия активации вязкого течения полисилоксанов увеличивается в зависимости от заместителя в ряду: $CH_3 < ClCH_2 < (CH_3)_3SiCH_2 < (CH_3)_3CCH_2 < (CH_3)_3GeCH_2 = (CH_3)_3SnCH_2 < (CH_3)_3SiCH_2CH_2$. Увеличение межмолекулярного взаимодействия происходит за счет дипольного взаимодействия полярных групп, стерич. препятствий, вызываемых наличием заместителя и влиянием заместителя на свободу вращения метильной группы. Часть III, см. РЖХим, 1956, 22497. И. Т.

54682. **Распад поливинилхлорида, ускоряемый основаниями. Кемпбелл, Раушер** (Base accelerated degradation of polyvinyl chloride. Campbell John E., Rauscher William H.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 461—478 (англ.; рез. нем., франц.)

С помощью видимых, УФ- и ИК-спектров и наблюдением дихроизма поляризованного света изучался распад поливинилхлорида при 150° в пленках в присутствии гидроокисей бензилтриметиламмония и триметил-β-гидроксиэтиламмония. Максимум поглощения при 550 $m\mu$ и дихроизм поляризованного света в пластицированных, ориентированных и подвергнутых деструкции пленках отнесен за счет образования систем, состоящих из 16 сопряженных двойных связей. По данным ИК-спектров, в ходе р-ции происходит увеличение кол-ва сопряженных связей C=C, сопряженных групп C=O, гидроперекисных и спиртовых групп и появление карбоксильных групп. Согласно предлагаемому механизму р-ции, O_2 взаимодействует со связями C=C, образовавшимися после дегидрохлорирования, давая перекисные радикалы, способные путем передачи цепи образовывать гидроперекиси, распадающиеся на карбонилсодержащие продукты. Дегидрохлорирование рассматривается как цепной нерадикальный процесс с участием основания (B): 1) Инициирование, 2) развитие цепи, 3) обрыв:

1) $-CH_2CHClCH_2CHCl- + B: \rightarrow -CH=CHCH_2CHCl- + BH + Cl:$
2) $-CH=CHCH_2CHCl- + B: \rightarrow -CH=CHCH=CH- + BH + Cl:$
3) $-CH=CHCH_2CHCl- + B: \rightarrow -CH=CHCHClCH_2- \rightarrow$

$\rightarrow \begin{matrix} -CH=CHCHCHCl- \\ | \\ -CH=CHCHCH_2- \end{matrix} + BH + Cl:$ Т. Г.

54683. **Полярографическое исследование высокомолекулярных веществ методом подавления максимумов. Руснак, Фуккер, Кралик** (Polarographische Untersuchung hochmolekularer Stoffe mittels Maximaunterdrückung. Rusznák I., Fukker K., Králik I.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 24, 643—644 (нем.)

Исследовалась связь между молекулярным строением ряда полимеров и высотой h кислородных максимумов на их полярограммах. Объектами исследования были гидролизаты растворимого и нативного крахмала, гуммиарабика, агар-агара, желатины и ряда производных целлюлозы. Опыты производились на полярографе Гейровского в 10^{-3} н. р-ре KCl. Из полученных данных следует, что во всех случаях существует определенная зависимость между степенью гидролиза данного в-ва и h. Авторы полагают, что эти результаты открывают возможность полярографич. определения мол. веса высокомолекулярных в-в. С. Ф.

54684. **О некоторых проблемах современной химии целлюлозы. Роговин З. А.**, Усп. химии, 1954, **23**, № 8, 943—966

Обзор. Библ. 73 назв. З. Р.

54685. **О растворяющей целлюлозу системе: железо (3+) — винная кислота — гидроокись калия. Яйме, Ланг** (Über das celluloselösende System Eisen (III) — Weinsäure — Kaliumhydroxyd. Jayme Georg, Lang Friedrich), Kolloid-Z., 1955, **144**, № 1-3, 75—81 (нем.)

Описана новая растворяющая целлюлозу система: водн. р-р KOH, $Fe(OH)_3$ и винной к-ты в пропорции, соответствующей комплексу $[(C_4H_4O_6)_3Fe]K_6$. При оптимальной кон-ции (~310 *г/кг* и 13—17 вес.% «свободного», т. е. не входящего в комплекс) KOH образуется прозрачный р-р линтера, не изменяющийся при длительном пребывании на воздухе. Растворимость линтера в этой системе составляет 0,8—1%. В некоторых р-рах содержится нерастворимый остаток высокомолекулярной фракции целлюлозы. Кажущееся несоответствие между вычисленной оптимальной для растворения целлюлозы конц-ией «свободного» KOH в комплексном р-ре и оптимальной для набухания целлюлозы конц-ией KOH авторы объясняют тем, что калийный комплекс очень гигроскопичен, и потому в комплексном р-ре большая часть воды связана и, следовательно, «активная конц-ия» KOH выше вычисленной. Г. С.

54686 К. **Материалы конференции по химии полимеров** (Materiały z konferęncij na temat chemii polimerorv. Łodz 8—10 kwietnia 1954. Warszawa, Panstw. Wydawn. Nauk., 1955, 116 s., 15 zł) (польск.)

54687 К. **Теоретическая реология. Рейнер** (Rhéologie théorique. Reiner Markus. Trad. Paris, Dunod, 1955, xviii, 187 p. ill., 1960 fr.) (франц.)

54688 К. **Деградация виниловых полимеров. Еллинек** (Degradation of vinyl polymers. Jellinek Hans Helmut Gunter. Acad. press., 1955, 329 p. ill. 8.50 doll.) (англ.)

54689 Д. **К вопросу о строении высокомолекулярных веществ в твердом состоянии и в растворах. Смола** (Beiträge zum Aufbau hochmolekularer Stoffe in festem Zustand und in Lösungen. Smola Friedrich. Diss. Graz, phil. Diss, 1954 Oesterr. Bibliogr., 1955, № 20, 16 (нем.)

54690 Д. **Теоретическое и экспериментальное изучение теории взаимного обмена местами при вязком течении. Вейман** (Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Platzwechseltheorie des viskosen Fließens. Weymann Helmut. Diss., F. f. allg. Wiss. T. H., Aachen, 1954, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1378 (нем.)

54691 Д. **К вопросу о методах определения степени набухания гелей (Сравнительное исследование весового и объемного методов определения степени набухания). Тиле В. К.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1956

54692 Д. **Исследование фракционирования полиамидов. Науйокс** (Untersuchungen zur Fraktionierung von Polyamiden. Naujoks Elfriede. Diss., Techn. H. Braunschweig, 1953, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 9, 655 (нем.)

54693 Д. **Фракционирование высокомолекулярных веществ путем многократных распределений. Хохули** (Fraktionierung von hochmolekularen Stoffen durch multiplikative Verteilung. Hochuli August. Diss. phil.-naturw. Bern, 1955, Schweiz. Buch, 1955, **B55**, № 5, 227 (нем.)

54694 Д. **Исследования низкомолекулярных полимеров ε-капролактама. Наврат** (Untersuchungen

über Niederpolymere des E-Caprolaktams. Nawrath Günter. Diss., Techn. H., Stuttgart, 1953, Dtsch. Nationlabibliogr., 1955, B, № 15, 1082 (нем.)

54695 Д. **Исследование влияния вибрации на релаксационные процессы в резинах.** **Алексеев П. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1955, 12 стр.

54696 Д. **Изучение процесса затвердевания органических стекол.** **Левин Б. Я.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т высокомолекул. соединений АН СССР, Л., 1955

54697 Д. **Полимеризация метилакрилата и ее торможение хиноном.** **Фалли** (Die Polymerisation des Acrylsäuremethylesters und ihre Verzögerung durch Chinone. Fally August. Diss. phil., Wien, 1954, Maschinschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 13, 14 (нем.)

54698 Д. **Структура и полимеризационное действие сульфоновых кислот и оксисульфона.** **Брод** (Struktur und polymerisationslösende Wirkung der Sulfinsäuren und α-oxysulfone. Brod G. Diss. Techn. Hochschule, Stuttgart, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 28, 964 (нем.)

54699 Д. **Исследование сравнительной реакционной способности гидроксильных групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы в реакциях метилирования.** **Козлова Ю. С.** Автореф. дисс. канд техн. н., Моск. текстильн. ин-т, М., 1955

См. также: Кинетика и механизм полимеризации 54317, 54341. Синтезы высокомол. в-в 54317, 54341, 54348, 54372, 54378, 55618, 55642. 55643, 56267, 56269—56276, 56405, 56428—56430. Природн. высокомол. в-ва 56344, 56367, 56369—56371, 56375

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

54700. **Новый способ обнаружения сульфидов второй группы в качественном анализе.** **Камоццо** (Nuovo procedimento per la ricerca dei solfuri dėl secondo gruppo dell analisi qualitativa. Camozzo Silvio), Chimica, 1955, **31**, № 11, 415—417 (итал.)

Осадок сульфидов II группы кипятят в колбе, снабженной клапаном Бунзена, с HCl (1 : 2) до полного удаления H_2S и фильтруют не охлаждая. Осадок, состоящий из сульфидов Hg, As и Cu, промывают, кипятят с разб. HNO_3 (1 : 4) и фильтруют (в осадке HgS). В р-ре открывают As молибдатом аммония и Cu обычными методами. Фильтрат после растворения сульфидов, содержащий хлориды Pb, Sb, Bi, Cd и Sn, упаривают, охлаждают, осаждают Pb H_2SO_4, фильтруют и фильтрат разбавляют. Кипятят с несколькими *мл* H_2O_2 (1 : 12), охлаждают, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH и фильтруют. В фильтрате открывают Sn фосфорномолибденовой к-той. Осадок растворяют в разб. HCl, подщелачивают NH_4OH и фильтруют. В фильтрате открывают Cd действием Na_2S. Осадок растворяют в разб. HCl и в отдельных порциях р-ра открывают Bi станнитом Na и Sb 10%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$. Б. А.

54701. **Применение гидрата окиси лития для качественного разделения металлов групп меди и мышьяка.** **Джеймс, Вудуорд** (The use of lithium hydroxide for the qualitative separation of the copper and arsenic groups. James C. F., Woodward P.), Analyst, 1955, **80**, № 956, 825—827 (англ.)

Установлено, что применение LiOH для качеств. разделения сульфидов металлов групп II B и II A не имеет преимуществ по сравнению с применением KOH; при конц-ии LiOH и KOH 0,5 н., последний обладает лучшей способностью к растворению SnS_2. Введение 0,5 *M* KNO_3 совместно с LiOH (Holness H., Trewick R. F. G., Analyst, 1950, **75**, 276), рекомендуемое для предотвращения коллоид. диспергирования сульфидов металлов группы II A, не является необходимым при контролировании условий осаждения сульфидов. Эффект системы LiOH+KNO_3 эквивалентен эффекту системы KOH+$LiNO_3$, что подтверждает гипотезу о малой роли природы катиона гидрата окиси. При употреблении LiOH следует окислять Sn (2+) перед осаждением; при совместном присутствии Hg и металлов группы II B часть HgS может быть обнаружена вместе с сульфидами металлов группы II B благодаря растворимости HgS в р-рах сульфидов щел. металлов с образованием HgS_2^{2-}. Т. Л.

54702. **Изучение чистоты осадков и кристаллов. 9. Изучение растворимости гидроокиси при соосаждении.** **Осава** (The purity of precipitates and crystals. IX. Solubility of hydroxides in coprecipitation. Osawa Toshiyuki) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 3, 224—227 (япон.)

Получены дополнительные данные. Не наблюдалось простой закономерности. Сообщение 8 см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 320—323. Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 21, 10960. T. Katsurai.

54703. **О точности ионообменного способа установления титра щелочей.** **Титова Ю. Г.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 99—101

Для определения титра щелочи ионообменным способом пропускают 10 *мл* ~ 0,05 н. NaCl (или $Na_2C_2O_4$ и др.) через колонку с 1—2 *г* катионита СБС в Н-форме со скоростью ~ 4 *мл/мин*, затем промывают колонку 3—4 порциями воды по 8—10 *мл*. Фильтрат (промывные воды), содержащий эквивалентное кол-ву профильтрованной через катионит соли кол-во к-ты, титруют стандартным р-ром щелочи. В качестве индикатора применяют фенолфталеин или метиловый оранжевый. Метод дает достаточно точные результаты (среднеквадратичная погрешность 0,03—0,05). Б. Т.

54704. **О «восстановительной способности» дистиллированной воды, полученной пропусканием паров воды через электрическое поле.** **Трандафилов, Коларов** (On the «reduction capability» of distilled water obtained by passing water vapours through an electric field. Trandafiloff T., Kolaroff N.), Докл. Болгар. АН, 1955, **8**, № 1, 33—36 (англ.; рез. русс.)

Дистиллированная вода, полученная пропусканием паров воды (**I**) через электрофильтр, не содержит загрязнений из кипящего р-ра (см Коларов Н., Год на Соф. Унив., физ.-мат. фак., кн. 2, Химия, 1945—1946, **42**, 35). Поскольку дистиллат отвечает почти всем требованиям, предъявляемым Советской фармакопеей к дважды дистиллированной **I**, можно построить прибор для получения бидистиллата однократной перегонкой. Однако, получаемая этим способом **I** имеет повышенную восстановительную способность, которую авторы прини-

сывают H_2O_2, образующейся при пропускании паров I через электрофильтр. На окисление 100 *мл* I, приготовленной описываемым способом из питьевой I, израсходовано 0,5 *мл* 0,01 н. $KMnO_4$. После обработки такой I в-вами, катализирующими разложение H_2O_2 (MnO_2, пластинка металлич. Ag), расход 0,01 н. $KMnO_4$ снижается до 0,20 *мл*, что отвечает требованиям советской фармакопеи для бидистиллата. Н. Ц.

54705. **Рабочие методы в ультрамикрохимии. Хёпфнер** (Arbeitsmethoden der Ultramikrochemie. Höpfner Gerhard), Lab.-Praxis, 1956, **8**, № 1, 1—4 (нем.)
Обзор. В. С.

54706. **Спектрофотометрические титрования.**— (Spectrophotometric titrations.—), Chem. Age, 1956, **74**, № 1904, 21—26 (англ.)
Обзор. Библ. 12 назв. В. С.

54707. **Восстановление в оловянном редукторе и определение количества Fe^{2+}, находящегося вместе с Sn^{2+}. (Изучение металлических восстановителей в аналитической химии.) Йосимура** (錫系還元劑に依る還元並びに Sn^{2+} と共存するの Fe^{2+}の定量につい. 分析化學に於ける金屬狀還元劑の研究. 吉村長藏) 日本化學雜誌 Нихон кагаку дзасси, J Chem. Soc.Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 2, 116—117 (япон.)

54708. **Изучение восстановления урана различными металлами и твердыми амальгамами и его титрование. (Изучение металлических восстановителей в аналитической химии.) Йосимура** (各種金屬並びに固體アマルガムに依るウランの還元定量及び示差 滴定について. 分析化學に於ける 金屬狀還元劑の研究. 吉村長藏), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 2, 118—120 (япон.)

54709. **Восстановление легкоплавкими сплавами. (Изучение металлических восстановителей в аналитической химии.) Йосимура** (易融合金に依る一還元法. 分析 化學に於ける金屬狀還元劑の研 究. 吉村長藏), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 4, 325—326 (япон.)

54710. **О выборе органических реагентов на ионы металла. Вильямс** (A systematic approach to the choice of organic reagents for metal ions. Williams R. J. P.), Analyst, 1953, **78**, № 931, 586—594 (англ.)
Выбор органич. реагента на данный ион металла определяется характером изменения свободной энергии при образовании в водн. р-ре комплексного соединения. Р-ции комплексообразования классифицированы на основе изменения энтропии или теплоты в зависимости от того, какой процесс оказывает большее влияние на изменение свободной энергии. Рассмотрены примеры успешного применения органич. реагентов и высказаны предположения о возможности синтеза новых реагентов. Т. Л.

54711. **Основные сведения о применении этилендиаминтетрауксусной кислоты в химическом анализе. Отоари** (EDTA の分析への應用のための基礎的知識 音在清輝), 化學 Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 11, 68—75 (япон.)

54712. **Использование азокрасителей как реактивов в неорганическом анализе и в качестве бактерицидов. Часть I. Дас, Гуха-Сиркар** (Use of azo dyes as reagents in inorganic analysis and as antibacterials. Part I. Das Raicharan, Guha Sircar S. S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 10, 679—686 (англ.)
Изучены р-ции азопроизводных салициловой к-ты (I) и 8-оксихинолина (II) с рядом одно-, двух- и трехвалентных металлов при pH 3,42—7,00 и в спирт. р-ре. Азопроизводные *о*-нитроанилина, *о*-аминобензойной к-ты с I количественно осаждают Pb, а азо-производное *п*-аминобензойной к-ты с II — Pb и Zn. Получены соединения $Pb(C_{26}H_{16}O_{10}N_6) \cdot H_2O$; $Pb(C_{14}H_9O_5N_2) \cdot H_2O$; $Pb(C_{32}H_{20}O_6N_6)$; $Zn(C_{32}H_{20}O_6N)$. *о*-Карбоксибензолазооксихинолин дает фиолетовую окраску с Zn и Hg; закон Бера выполняется (чувствительность р-ций соответственно 10^{-6} и 10^{-8} *г* в 100 *мл*); мешают ионы Co и Ag. Для обоих комплексов отношение реактив: металл равно 2 : 1. Бактерицидная активность изученных азопроизводных по отношению к *E. Coli* и *Staphylococcus aureus* невелика. Д. К.

54713. **К анализу флавонов. VIII. Дальнейшие сведения о свойствах галохромных комплексов с бором. Хёрхаммер, Хензель** (Zur Analytik der Flavone. VIII. Weitere Eigenschaften halochromer Borkomplexe. Hörhammer L., Hänsel R.), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 7, 315—321 (нем.)
Получены комплексные соединения ряда производных флавона (I) и халькона (II) с ангидридом щавелевой и борной к-т $(COO)_2BOH$. Сравнение кривых поглощения р-ров кверцетина (III), его комплексов с $(COO)_2BOH$ и $ZrOCl_2$ в CH_3OH и р-ра III в конц. H_2SO_4 указывает на сходство трех светопоглощающих систем. Это подтверждает, что в подобных борсодержащих комплексах, в которых электроноакцепторные свойства атома B усилены соседством с карбонильными группами $H_2C_2O_4$, производные бора выступают в качестве обобщенных к-т, а молекула I в качестве основания. Склонность III к комплексообразованию усиливается возможностью внутрикомплексной мостиковой связи. Появление окраски объясняется смещением электронных плотностей с кольцевого атома кислорода, переходящего в оксониевую форму, на карбонильный кислород, что и является причиной проявления у I и его производных свойств основания. Комплексы получают смешением кипящих р-ров 1,5 *г* I в 150 *мл* CH_3COOH и 1,5 *г* H_3BO_3 + 1,5 *г* $H_2C_2O_4$ в 150 *мл* CH_3COOH. По остывании окрашенного флуоресцирующего р-ра выпадают кристаллы, которые через 18 час. отсасывают, промывают лед. CH_3COOH или ацетоном и сушат при 100°. В случае оксихальконов предпочтительней работать с более конц. р-рами (5% II, 2% H_3BO_3 и 2% $H_2C_2O_4$). Приведены данные о цвете и т. пл. кристаллов, $\lambda_{макс}$ р-ра комплекса в CH_3OH, $\lambda_{макс}$ исходного I, цвет флуоресценции и время полураспада комплекса в среде CH_3OH. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 52260. Н. С.

54714. **Осаждение металлов аминофениларсиновыми кислотами. Пич** (Metallfällungen mit Aminophenylarsinsäuren. Pietsch R.), Mikrochim. acta, 1955, № 5—6, 954—961 (нем.; рез. англ., франц.)
Изучены р-ции осаждения металлов *о*-, *м*- и *п*-аминофениларсиновыми (арсаниловыми) к-тами в зависимости от pH р-ра. Для ряда металлов (Al, V, Ti, Zr, Fe(3+), Sb(5+) положение аминогруппы не влияет на pH осаждения; для других — начало осаждения сдвигается в более кислую (Ce, Hg) или в более щел. область (Mg, Sn(2+), Cu(2+), Sn(4+)) при переходе аминогруппы из *о*- в *п*-положение. Осадки с арсаниловыми к-тами образуются очень быстро на холоду или при нагревании; они большей частью хлопьевидны (за исключением Ca), окрашены в присущий данному иону цвет, растворимы в разб. к-тах и (за исключением Sb(3+)) при обработке щелочами переходят в соответствующие гидроокиси. Различие в pH осаждения *о*-*м*- и *п*-аминофениларсиновыми к-тами применимо для разделения металлов (Ca, In и Fe(2+)). Приведены таблицы pH осаждения арсаниловыми к-тами почти всех металлов с краткой характеристикой получающихся соединений. А. Р.

54715. **Аналитические реакции некоторых амидоксимов. VI. *Бис*-амидоксим янтарной кислоты. Ку-**

раш, Ружичка (Analytické reakce některých amidoximů. VI. Bis-amidoxim kyseliny jantarové. Kuraš M., Ružička E.), Chem. listy, 1954, **48**, № 8, 1257—1259 (чеш.)

Бис-амидоксим янтарной к-ты (I) реагирует с Ag^+ (белый осадок в присутствии NH_3), Cu^{2+} (коричнево-зеленый осадок; чувствительность 1 : 100 000; мешают Co^{2+}, Fe^{3+} и избыток H^+), Pb^{2+} (в присутствии NH_3 желто-белый осадок), Hg^{2+} (белый осадок), Cd^{2+} (в присутствии NH_3 белый осадок), Co^{2+} (в присутствии NH_3 коричневый осадок), Fe^{2+} (розовый осадок), Fe^{3+} (коричнево-красный осадок; чувствительность 1 : 100 000; мешают Co^{2+}, Cu^{2+}), UO_2^{2+} (желто-зеленый осадок, в присутствии NH_3 окраска изменяется в коричнево-красную). К р-ру 1,69 *г* $AgNO_3$ в 50 *мл* воды добавляют р-р 0,8 *г* I в 50 *мл* воды, доводят pH р-ра до 5 разб. NH_4OH; получают $C_4H_8O_2N_4Ag_2$, т. разл. 196°; аналогично получают $[C_4H_8O_2N_4(CdOH)_2]\cdot 3H_2O$, т. разл. 331°, и $[C_4H_8O_2N_4(PbOH)_2\cdot 2H_2O$, т. разл. 270°. К р-ру 0,85 *г* $CuCl_2\cdot 2H_2O$ в 50 *мл* горячего C_2H_5OH добавляют 0,8 *г* I в 100 *мл* горячего C_2H_5OH, получают $[C_4H_8O_2N_4\ (CuCl_2)]\cdot 2H_2O$, т. разл. 192° (при 165° выделяет кристаллизационную воду и приобретает коричнево-зеленую окраску). Аналогично получают $C_4H_8O_2N_4\,(HgCl_2)$, т. разл. 311°. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 5765. Л. Я.

54716. Катализ и индукция при восстановительно-окислительном титровании. VI. Катализ при восстановительно-окислительном титровании. Шлейхер (Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. VI. Katalyse bei Redox-Titrationen. Schleicher Alwin), Z. analyt. Chem., 1955, **144**, № 2, 100—105 (нем.)

При титровании Fe^{2+} р-ром $KMnO_4$ в среде HCl выделяется Cl_2. Это объясняется индуктивным влиянием нестабильного иона с более высоким зарядом, чем у Fe^{3+}. Добавление Mn^{2+} устраняет это явление, препятствуя образованию иона с более высоким зарядом. Указанное влияние можно объяснить превращением Mn^{2+} в Mn^{3+}, действующий как катализатор. Mn^{3+} легко восстанавливается до Mn^{2+}. Ускоряющее действие третьего компонента (Fe^{3+} при р-ции Zn^{2+} с $KMnO_4$ или Mn^{2+}) объясняется увеличением силы электрич. поля за счет введения большего числа звеньев по принципу увеличения силы магнитного поля за счет соленоида. Так, в присутствии третьего компонента образуется 2 звена: 1) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Mn^{3+}; \rightarrow Mn^{2+}$; 2) $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow \rightarrow Mn(7+) \rightarrow Mn^{2+}$. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 35347. Л. Г.

54717. Улучшение метода определения конечной точки титрования этилендиаминтетрауксусной кислотой путем применения солей марганца. Киннунен, Веннерстранд (Improvement of end point in EDTA titrations through use of manganous salts. Kinnunen Jorma, Wennerstrand Bertil), Chemist Analyst, 1955, **44**, № 2, 33—34 (англ.)

К р-ру чистой соли Cu, Ni, Co, V, Cr, а также Al и In прибавляют избыток динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, которую затем оттитровывают р-ром $MnSO_4$ до появления голубой окраски эриохром черного Т. Н. Ч.

54718. Потенциометрическое изучение окислительно-восстановительных реакций: окисление иодатом калия. Азим, Рехман (Potentiometric studies in oxidation-reduction reactions: oxidations with potassium iodate. Azim S. M. A., Rehman Ahsanulhag), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 708—710 (англ.)

Hg_2Cl_2, $SbCl_3$, As_2O_3 и $SnCl_2$ определяют путем потенциометрич. титрования р-ром KJO_3 в присутствии HCl при 15°, с Pt-электродом и насыщ. к. э. Кислотность р-ра в конце титрования должна быть > 3 н., < 5 н. В конечной точке происходит резкий скачок потенциала. Ф. Л.

54719. Приготовление хингидрона для потенциометрических определений. Фреден, Эчихова (Prepararea chinhidronei pentru determinări potenţiometrice. Frehden O., Ecsichof Tatiana), Rev. chim., 1955, **6**, № 11, 610—611 (рум., рез. русс.)

Для приготовления хингидрона (I) рекомендуется следующий простой и быстрый способ: гидрохинон окисляют избытком $NH_4Fe(SO_4)_2$ при нагревании и перемешивании; обработку ведут до полного растворения квасцов. После охлаждения I отфильтровывают через тигель Гуча, промывают 2—3 порциями воды и перекристаллизовывают из этилацетата, пользуясь спец. экстрактором (приведен рисунок). При измерении pH на pH метре LP5 с I, полученным описанным способом, достигнута более высокая точность, чем при употреблении продажного продукта. Т. Л.

54720. Чувствительность и точность фотоколориметрического определения pH с индикатором бромтимоловым синим. Ильинская И. Т., Вопр. мед. химии, 1955, **1**, № 6, 453—455

По чувствительности способ приближается к электрометрич. и превосходит обычный визуальный колориметрич. метод, а по точности превосходит визуальный метод в 2 раза и более (в зависимости от типа приборов). В. С.

54721. Электрофорез на бумаге — простой и точный микроаналитический метод и его проведение. Боде (Die Papierelektrophorese, eine einfache und genaue mikroanalitische Methode und ihre Durchführung. Bode F.), Mikrokosmos, 1956, **45**, № 5, 116—119 (нем.)

Популярная статья. В. А.

54722. Электрохроматографическое определение катионных поверхностноактивных веществ. Марнани, Фумазони, Торрака (Determinazione elettrocromatografica di tensioattivi cationici. Mariani Eugenio, Fumasoni Sergio, Torraca Giorgio), Ann. chimica, 1955, **45**, № 11, 900—910 (итал.)

Для открытия и определения хлоридов алкилпиридиния, содержащих 8—18 атомов С в радикале, применена электрохроматография (Foster A. B., Chemistry and Industry, 1952, 1050) на бумаге ватман № 3; разность потенциалов ~1400 *в*. Наилучшие результаты получены с фосфатным буферным р-ром с pH 6 (А) и боратными буферными р-рами с pH 9 (В) и 12. Для опрыскивания употребляли 0,1%-ный р-р супранолового красного ВВ + 1% конц. NH_4OH или пары J_2. Положение пятен на хроматограмме характеризуется их R_8 (*Rf* по отношению к хлориду октилпиридиния). R_8 при употреблении буферных р-ров В и А, соответственно, для C_8 1,0; 1,0, для C_{10} 0,93; 0,90, для C_{12} 0,74; 0,76, для C_{14} 0,26; 0,30, для C_{16} 0,05; 0,12 и для C_{18} 0,0; 0,0. Колич. определение производят на денситометре Лабеля. Погрешность определения ±7%. Б. А.

54723. О некоторых применениях хроматографии в качественном и количественном анализе катионов. Шемякин Ф. М., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 268—276

Обзор. Библ. 23 назв. Н. Ч.

54724. «Осадочная» хроматография при диффузии в геле неорганических ионов. III. Милоне, Четини, Рикка (Cromatografia di precipitazione di ioni inorganici per diffuszione in geli. III. Milone Mario, Cetini Giuseppe,

R i c c a F r a n c o), Ann. chimica, 1955, 45, № 11, 1018—1025 (итал.)

Изучено распределение некоторых катионов в колонках гелей. 1%-ный р-р агар-агара или 6%-ный р-р крахмала, содержащие осадители (K_2HPO_4, Na_3AsO_3, $Na_2B_4O_7$, Na_2SiO_3), заливают в пробирки. Через 24 часа на поверхность застывшего геля помещают 0,5 *мл* 0,1 *М* р-ра нитратов исследуемых катионов. Через 1—3 суток пробирки погружают в кипящую воду и выбивают колонку (в случае колонок из крахмала иногда приходится разбивать пробирку). Колонку разрезают на участки, соответствующие зонам отдельных катионов. Ниже приведена последовательность расположения катионов при употреблении в качестве осадителя: K_2HPO_4 Fe^{3+} — Hg_2^{2+} — Pb^{2+} — Al^{3+} — Cu^{2+} — Zn^{2+} — Cd^{2+} — Mn^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+}; Na_3AsO_3 Fe^{3+} — Hg_2^{2+} — Al^{3+} — Cu^{2+} (Pb^{2+}, Cd^{2+}) — Zn^{2+}—Co^{2+}—Mn^{2+}—Ni^{2+}; $Na_2B_4O_7$ Fe^{3+}— Hg_2^{2+}—Al^{3+}—Cu^{2+}(Pb^{2+})—Zn^{2+}—Cd^{2+}—Ni^{2+} (Co^{2+})—Mn^{2+}; Na_2SiO_3 Fe^{3+} — Al^{3+} — Hg_2^{2+} —Pb^{2+}—Zn^{2+} (Cu^{2+}) — Cd^{2+}— Co^{2+} — Ni^{2+} — Mn^{2+}. Колич. разделение достигается не во всех случаях. Рассмотрены затруднения, возникающие из-за образования колец Лизеганга. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 21387. Б. А.

54725. Хроматографический метод в качественном анализе. III. Анализ As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^2. О л ь ш а н о в а К. М., Ч м у т о в К. В., Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 1, 94—98

Для открытия катионов V группы 5 капель р-ра смеси As^{3+}, Sb^{3+} и Sn^{2+} пропускают через колонку Al_2O_3 (высотой 4 *см*, диам. 0,6 — 0,7 *см*). Колонку промывают 5 каплями р-ра HCl и обрабатывают газообразным H_2S. В течение 1 мин. образуется вверху светложелтая зона As_2S_3, затем оранжевая Sb_2S_3 и ниже буро-коричневая зона SnS. Зоны наиболее отчетливы при конц-иях р-ра 0,08—0,17 н. Sn^{2+} обнаруживается при конц-ии $\geqslant 0{,}002$ н., а Sb^{3+} при $\geqslant 0{,}000007$ н. Зависимость между конц-ией р-ров и шириной зон позволяет осуществить колич. определение катионов. Метод быстр и чувствителен. Сообщение II см. 1954, 43462. Б. Т.

54726. Новая схема качественного неорганического анализа, основанного на хроматографии: металлы группы меди. С е н, Р а й (A new scheme for qualitative inorganic analysis based on chromatography: copper group metals. S e n B i n a y e n d r a N a t h, R a y K u l a d a r a n j a n), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C)14, № 11, A604 (англ.)

Ранее описанный метод хроматографирования с применением «карандашей» (К) из $CaSO_4$ или мела (РЖХим, 1956; 25901) использован для разделения металлов группы Cu. Вблизи кончика К наносят каплю анализируемого р-ра Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} и Bi^{3+} с pH 1. Узкий кончик К погружают в воду, чтобы нанесенная капля р-ра находилась на расстоянии 1,25 *см* от поверхности жидкости. Когда вода поднимется выше капли, К вынимают и обрабатывают медленным током H_2S. Первая коричневая зона принадлежит Bi, последующая — смешанным сульфидам Hg, Cu и Cd. На этот последний участок осторожно наносят каплю горячей умеренно разб. HNO_3, 1—2 мин. держат К в горизонтальном положении, а затем помещают в воду. Когда вода поднимется до верха К, его вынимают и обрабатывают H_2S. Полоса HgS остается на месте, за ней следует CuS, а потом CdS. Н. П.

54727. Радиальная хроматография на бумаге неорганических веществ. Разделение ионов свинца, ртути, висмута, меди и кадмия. М у р т х и, Н а р а я н (Inorganic circular paper chromatography. Separation of lead, mercury, bismuth, copper and cadmium ions. M u r t h y A. R. V a s u d e v a, N a r a y a n V. A.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 15, 439 (англ.)

0,1 *М* р-ры солей Pb, Hg (2+), Bi, Cu (2+) и Cd наносили в центре кружка фильтровальной бумаги ватман № 3, хроматографировали, применяя в качестве р-рителя *н*-C_4H_9OH, насыщ. 4 н. CH_3COOH (р-ритель I), и *н*-C_4H_9OH, насыщ. 3 н. HCl (р-ритель II), и хроматограммы опрыскивали аммиачным р-ром H_2S (РЖХим, 1956, 43468). Аналогично обрабатывали смеси сульфатов, хлоридов, ацетатов или нитратов указанных элементов; для смесей сульфат-хлорид-нитрат и сульфат-хлорид-ацетат Cu и Cd применяли р-ритель I. На хроматограмме отмечены 3 концентрич. кольца, соответствующие сульфату, хлориду и нитрату в одном случае, и сульфату, хлориду и ацетату в другом. С р-рителем I R_f для Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} в форме сульфатов, соответственно: —; 0,57; —; 0,27; 0,21; хлоридов: —; 0,84; 0,61; 0,40; 0,42; нитратов: 0,46; 0,69; 0,62; 0,54; 0,52; ацетатов: 0,51; 0,82; —; 0,57; 0,54. С р-рителем II R_f для Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} в форме сульфатов, соответственно: —; 0,82; —; 0,36; 0,79; хлоридов: —; 0,83; 0,72; 0,36; 0,79; нитратов: гало, 0,89; 0,73; 0,38; 0,79; ацетатов: гало, 0,82; —; 0,35; 0,79. Т. Л.

54728. Разделение и идентификация фенолов методом хроматографии на бумаге. Г р и н, М а р ц и н к е в и ч (Separation and identification of phenols by paper chromatography G r e e n J., M a r c i n k i e w i c z S.), Nature, 1955, 176, № 4494, 1172—1173 (англ.)

Описан метод двумерной хроматографии — сорбционной в одном направлении и распределительной в другом: лист фильтровальной бумаги (25×25 *см*) вымачивают в суспензии 40 *г* $ZnCO_3$ в р-ре 30 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 500 *мл* воды с добавкой 200 *мл* NH_4OH, высушивают на воздухе, затем при 95°. Р-р смеси одноатомных фенолов (5—20 γ каждого) в подходящем р-рителе наносят узкой полоской длиной 4 *см* около одного из углов листа, после чего производят первое проявление безводн. C_6H_6 в восходящем потоке. После высушивания, свободную часть листа пропитывают 5%-ным р-ром этилолеата в петр. эф. (т. кип. 40—60°), высушивают и проявляют 40%-ным C_2H_5OH в направлении, перпендикулярном первому. Пятна обнаруживают при опрыскивании подходящим реактивом. Величины R_f в первом и втором направлениях закономерно зависят от состава и строения фенолов и являются аддитивной функцией числа атомов C в боковой цепи. Метод применим для разделения более сложных фенолов, напр. токоферолов (витамин E). В. А.

54729. Общий метод определения положения пятен при хроматографии на бумаге третичных алкилфосфатов, тиолфосфатов и тионфосфатов. О т т е р (A general method for locating the spots on a paper chromatogram of tertiary alkyl phosphates, thiolophosphates and thionophosphates. O t t e r I r m g a r d K. H.), Nature, 1955, 176, № 4492, 1078 (англ.)

Метод открытия серусодержащих фосфорорганич. соединений (I) на хроматограмме (X) на бумаге основан на повышенной способности к гидролизу продукта, образующегося при взаимодействии I с N-бромсукцинимидом. X обрабатывают р-ром N-бромсукцинимида в ацетоне. При последующей обработке X р-ром $(NH_4)_2MoO_4$ (Hanes, Isherwood, Nature, 1949, 167, 1107) и выдерживании в течение 10—20 мин. в УФ-свете обнаруживаются синие пятна I. Чувствительность соответствует < 7 γ I. Т. Л.

54730. Общие проблемы спектрального анализа. Температурная и частотная дисперсия, суперпозиция. М ю л л е р (Allgemeine Probleme der spektralen Analyse. Temperatur-und Frequenzdispersion, Su-

perposition. M ü l l e r F. H.), Kolloid-Z., 1953, **134**, № 2/3, 77—93 (нем.)

54731. Заметки о спектрографическом анализе. Х а р в и (Notes on spectrographic analysis. H a r v e y C. O.), Bull. Geol. Survey Gr. Brit. 1955, № 9, 50—55 (англ.)

Описан усовершенствованный пружинный зажим к штативу для электродов спектрографа Хильгера — Грамонта, обеспечивающий удобство регулирования дугового промежутка, и приспособление для механич. измельчения и смешения образцов, представляющее собой кварцевую пробирку, присоединенную резиновой втулкой к шпинделю (150 об/мин). Истирание и перемешивание осуществляется кварцевым пестиком. Для спектрографич. исследования природных сульфатов щел.-зем. металлов измельченные образцы гипса прокаливали при 900° (в присутствии кальцита образцы обрабатывают холодной разб. CH_3COOH), перемешивали с 3-кратным (по весу) кол-вом спектрально чистого угольного порошка и загружали в отверстие в угольном аноде. Эталоны готовили из сульфатов щел.-зем. металлов, полученных осаждением из кислых р-ров и прокаленных при 900°. Источник возбуждения — дуга постоянного тока, дуговой промежуток 7,5 *мм*, обжиг 15 сек. при 3,5 *а*, 15 сек. при 5 *а* и 30 сек. при 7,5 *а*. Ширина щели 0,01 *мм*, экспозиция — от 15 сек. до 2 мин. Приведены аналитич. пары линий и интервал конц-ий при определении $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$ при совместном присутствии. Э. Н.

54732. Изучение отбора проб для количественного спектрального анализа железа и стали. М а э к а в а, С у д з у к и (鐵鋼の分光分析用試料採取並に調製法の研究．前川靜彌，鈴木孝範），鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, **40**, № 6, 629—633 (япон.; рез. англ.)

54733. Спектральный анализ с помощью универсального генератора. I. Определение малых количеств кремния в железе и стали. К а с и м а, Я с у д а (萬能發光裝置による分光分析法．第報．鉄鋼中の微量珪素の定量．鹿島次郎，安田和夫），分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 7, 427—431 (япон.; рез. англ.)

Разработан новый универсальный генератор с двойным питанием, дающий различные, легко контролируемые разряды с хорошей электрич. воспроизводимостью. Фаза и продолжительность разряда могут изменяться. Напряжение цепи поджига повышается посредством специально сконструированного небольшого трансформатора и регулируется вспомогательным искровым промежутком. Хорошие результаты получены при проверке разряда с помощью осциллографа. Чувствительность определения Si в железе и стали равна 0,004%. Определение Si возможно до 1%. В качестве аналитич. пары выбраны линии: Si 2881,6 и 2880,8 A. Градуировочные графики, построенные в логарифмич. масштабе, прямолинейны и имеют наклон ~ 1. Б. Л.

54734 К. Химический анализ руд и металлов на чугунолитейных заводах. И н г л ё т, П и з л о (Analiza chemiczna rud i metali w hutach zelaza. I n g l o t J a n, P i z ł o J u l i u s z. Stalinogrod, Wydawn. Gorn.-Hutn., 1955, 327, 1 nlb. s., il., 3? zł.) (польск.)

См. также: Спектральный анализ 53680, 53681. Полярография 16073Бх, 16074Бх. Хроматография 54123. Др. вопр. 53533—53536, 56624; 16075—16077Бх, 16110Бх

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

54735. Пламеннофотометрическое определение содержания натрия и других щелочных элементов в промывных водах и контактах. З а й д м а н Н., О р е ч к и н Д., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 25—30

Описана установка для пламеннофотометрич. определения Na, K и других элементов I и II группы. Фотометр градуируют по NaOH и Na_2SO_4 в пределах конц-ий 0,005—5% (из расчета на Na_2O). В первом случае результаты занижены, во втором — завышены. При конц-ии $Na_2O \leqslant 0,1\%$ содержание Na в промывных водах определяют с достаточной точностью. При более высоком содержании Na применяют стандартные р-ры, приготовленные из смеси NaOH и Na_2SO_4 в соотношении, близком к производственному. Содержание $Na \leqslant 0,05\%$ определяют с достаточной точностью также в р-рах, содержащих $FeCl_3$ и $CrCl_3$, но в присутствии $CuCl_2$ результаты занижены. Результаты определения Na в глиноземе описанным методом и хим. анализом согласуются; продолжительность пламеннофотометрич. определения в $\geqslant 30$ раз меньше. K определяют при конц-ии $\geqslant 0,001\%$. Метод позволяет быстро определять Na и другие элементы в некоторых катализаторах, полупродуктах и промывных водах. Б. Э.

54736. Инструкция по определению суммы окисей калия и натрия в силикатных породах весовым методом. Л е б о в а Р. Г., Сб. науч. техн.-информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 125—126

Образец обрабатывают HF с упариванием досуха. Остаток обрабатывают р-ром $Ca(OH)_2$. Р-р, в который переходят щел. металлы, отделяют от остатка и осаждают из него Ca с помощью $(NH_4)_2CO_3$. Р-р отфильтровывают и в фильтрате определяют сумму щел. металлов в форме сульфатов. Метод применим для различных силикатных пород. При наличии минералов, не разлагаемых HF, образец спекают с $CaCO_3$ и NH_4Cl. Допустимая относительная погрешность 2—10% при содержании K + Na от 5—10 до 1%. Л. Х.

54737. Определение рубидия и цезия в натриево-калиевых сплавах и аналогичных материалах методом радиоактивационного анализа. К а б е л л, Т о м а с (The determination of rubidium and caesium in sodium-potassium alloys and related materials by radioactivation. C a b e l l M. J., T h o m a s A.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1955, C/R1725, 12 p., ill.) (англ.)

В отличие от ранее описанного радиоактивационного метода — определения Rb и Cs (РЖХим, 1956, 39391), разделение щёл. металлов перед измерением их активности производят хроматографич. путем. Анализируемые образцы и эталоны (CsCl и RbCl) облучают медленными нейтронами. Через 1 неделю пробы растворяют в CH_3OH, разбавляют р-ры и титруют их стандартным р-ром HCl; добавляют определенное кол-во Cs- и Rb-носителей и снова разбавляют р-ры до определенного объема. Аналогичную обработку проходят эталоны. К нейтр. или слабокислым аликвотным порциям проб и эталонов, содержащим $\leqslant 10$ *мг* Rb и Cs и 100 *мг* K, добавляют 10 *мг* Fe^{3+} в форме $FeCl_3$, осаждают $Fe(OH)_3$ едким натром по фенолфталеину, центрифугируют, фильтруют, подкисляют фильтрат CH_3COOH, добавляют 10 *мг* Fe^{3+} и повторяют осаждение гидроокисей, центрифугирование и фильтрование. К подкисленному CH_3COOH фильтрату добавляют $Na_3[Co(NO_2)_6]$, осадок растворяют в HNO_3 (1 : 1) и р-р выпаривают до получения синего остатка, который растворяют в горячей воде. Профильтрованный р-р вводят в колонку зеокарба -315 в Cl-форме и вымывают Na и K 0,1 *M* HCl, Rb и Cs 1 *M* HCl. После дополнительной хим. очистки Rb- и Cs-фракции вытекающего р-ра и осаждения хлороплатинатов Rb и Cs производят измерение активности для проб и эталонов. Н. П.

54738. **Новая специфическая реакция Cu^{2+}. Окач, Горак** (Nová specifická reakce Cu^{2+}. Okáč A., Horák J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1402—1403 (чеш.)

Р-р, содержащий 1 *г* 5,7-диокси-4-метилкумарина (I) и 10 *мл* конц. NH_4OH в 250 *мл* постепенно приобретает красную окраску при добавлении аммиачного р-ра Cu^{2+}; после подкисления окрашенное в-во извлекается органич. р-рителями. Чувствительность pD=6; H_2O_2 ускоряет р-цию. Р-ция специфична при условии удаления гидратов окисей, нерастворимых в NH_4OH; CN^-, CNS^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, J^- и органич. оксикислоты в присутствии H_2O_2 не мешают; Ag^+, $PtCl_6^{4-}$ и $AuCl_4^-$ восстанавливаются I до металлов (при нагревании). Окрашенное в-во не содержит Cu и является продуктом конденсации или окисления I; Cu действует как катализатор. Подобно, но очень медленно действуют VO_3^- и $Fe(CN)_6^{3-}$.

Jiři Horáček

54739. **Комплексометрическое титрование (хелатометрия). Сообщение II. Этилендиаминтетрауксусная кислота и редокс-система Cu(2+)/Cu(1+). Объемный визуальный микрометод определения меди и этилендиаминтетрауксусной кислоты с применением окислительно-восстановительных индикаторов. Вебер** (Chelatometrie. II. Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) und das Kupfer (II)/Kupfer (I)-Redoxsystem. Maßanalytische Mikrobestimmung des Kupfers und der EDTA mit visueller Redoxindikation. Wehber Peter), Mikrochim. acta, 1955, № 5—6, 927—933 (нем.; рез. англ., франц.)

$CuCl_2$ (<3 *мг* Cu) титруют в слабосолянокислом р-ре при 15° и при pH ~ 5,0—5,5 комплексоном III (I) в присутствии избытка NH_4SCN и вариамина синего B (II). При титровании Cu^{2+} в ацетатном буфере 0,01 *M* р-ром I с добавкой 1 капли 1%-ного р-ра II в 0,1 н. HCl индикатор очень медленно окисляется. Четкость перехода окраски II повышают добавлением NH_4SCN, связывающего Cu^+ в труднорастворимую CuSCN, что ведет к повышению кажущегося окислительно-восстановительного потенциала системы $Cu^{2+} + Cl^-/CuCl$ на ~ 0,4 *в*. При титровании р-ра $CuCl_2$ р-ром I ионы Cu^{2+} связываются в комплекс с I, потенциал системы резко падает и окраска индикатора резко изменяется от фиолетовой в светлую зеленовато-голубую. Рекомендуется добавлять 1 *г* NH_4SCN на 50 *мл* ацетатного буфера. При > 3 *мг* Cu мешает окраска комплекса Cu с I. Мешают ионы, которые при pH 5—6 образуют устойчивые комплексы с I. Описан метод титрования р-ра I р-ром $CuCl_2$ при 20—30° до перехода окраски индикатора из бесцветной в фиолетовую. Поправка на индикатор (при 1—18 *мг* I в 50 *мл* р-ра) соответствует 0,027 *мл* 0,01 *M* $CuCl_2$. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 4081.

А. Р.

54740. **Новый весовой метод быстрого определения меди. Пиртя, Бузату, Зелиг** (O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea rapidă a cuprului. Pirtea Despina, Buzatu Ecaterina, Zelig Suzana), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3-4, 233—236 (рум.; рез русс., франц.)

Медь осаждают в виде $CuPy_4(ClO_4)_2$ из водн. р-ра при комнатной т-ре посредством избытка $NaClO_4$ в присутствии пиридина. Полученный кристаллич. осадок сине-фиолетового цвета немедленно отфильтровывают через тигель, промывают р-ром $NaClO_4$, содержащим немного пиридина, затем — смесью спирта и абс. эфира, также содержащей немного пиридина, и очень мало $NaClO_4$, и, наконец, несколько раз чистым абс. эфиром. Осадок высушивают в вакуум-эксикаторе 15 мин. и взвешивают. Фактор пересчета на Cu 0,10985. Продолжительность одного определения не превышает 45 мин.

В. С.

54741. **Метод быстрого определения меди и железа в некоторых сульфидах. Штемпрок М.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 1, 100—101

При анодном растворении проводящего электричество минерала Fe^{3+} дает красный комплекс SCN^-, а Cu^{2+} осаждается в форме желто-зеленых кристаллов $Cu[Hg(SCN)_4]$. В капилляр засасывают р-р $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ (3,3 *г* NH_4SCN и 3 *г* $HgCl_2$ в 50 *мл* р-ра), вводят Pt-электрод, соединяемый с отрицательным полюсом батареи или аккумулятора (5—15 *в*), прикладывают конец капилляра к плоскости минерала и замыкают цепь через любой участок минерала. Cu^{2+} осаждается в устье капилляра, Fe^{3+} окрашивает конец капилляра в красный цвет. При анализе халькопирита и станнина р-р переносят на предметное стекло и наблюдают микрокристаллы осадка Cu под микроскопом или смачивают окрашенным в красный цвет р-ром фильтровальную бумагу. Метод применим для полевых условий.

Т. Л.

54742. **Применение оксалилдигидразида в новой реакции для спектрофотометрического микроопределения меди. Гран** (The use of oxalyldihydrazide in a new reaction for the spectrophotometric microdetermination of copper. Gran Gunnar), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 2, 150—152 (англ.; рез. нем., франц.)

К сильноаммиачному р-ру, содержащему следы Cu^{2+}, добавляют насыщ. р-р оксалилдигидразина и HCOH или лучше CH_3CHO. Появляется очень интенсивная голубовато-фиолетовая окраска. Максимум абсорбции находится при 542 *mμ*, молярный коэфф. погашения ~ 29 500. Большое значение имеет порядок добавления реагентов. Альдегид нужно добавлять обязательно последним. Чистота альдегида, видимо, не оказывает большого влияния на интенсивность и устойчивость окраски.

В. С.

54743. **Определение меди в биологическом материале и воде. Кьерего** (La determinazione del rame in materiale biologico e nelle acque. Chierego Nidia), Arch. oceanogr. e limnol., 1955, **10**, № 3, 197—199 (итал.; рез. англ.)

Для определения Cu 1 *л* испытуемой воды, слегка подкисленной HNO_3, упаривают до объема, при котором еще не происходит выделения солей. Прибавляют Na_2HPO_4 и NH_4OH до слабощел. р-ции. Переносят в делительную воронку и прибавляют несколько *мл* насыщ. р-ра диэтилдитиокарбамата Na и этилацетата. Встряхивают и через несколько минут органич. слой, окрашенный в желтый цвет, отделяют и повторяют экстракцию до получения бесцветной вытяжки. Доводят до 100 *мл* чистым безводн. этилацетатом и фотоколориметрируют при 4358 Å в 5-*см* кювете. Содержание Cu определяют по калибровочной кривой. Для определения Cu в биологич. материале его обрабатывают дымящей HNO_3, кипятят с 2 *мл* конц. H_2SO_4, добавив 1 каплю металлич. Hg, и далее ведут определение, как описано выше. Метод дает хорошие результаты в интервале конц-ий Cu 2—60 γ в 100 *мл* эфирного р-ра.

Б. А.

54744. **Применение комплексонов в химическом анализе. XLVII. Весовое определение серебра при помощи меркаптофенилтиотиодиазолона. Малинек** (Použití komplexonů v chemické analyse. XLVII. Vážkové stanovení stříbra merkaptofenylthiothiodiazolonem. Malínek M.), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1400—1401 (чеш.)

К р-ру, содержащему 5—20 *мг* Ag, добавляют 1—2 *мл* 1 н. CH_3COONH_4, избыток комплексона III (I) и NH_4OH до щел. р-ции по фенолфталеину, доводят до 200 *мл*, нагревают до кипения, осаждают Ag неболь-

шим избытком 5%-ного водн. р-ра К-соли меркаптофенилтиотиодиазолона, осадок отфильтровывают через тигли G 3 или G 4, промывают горячей водой, сушат при 105°. I устраняет влияние Cu, Pb, Cd, Bi, Tl, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn и Zn; при наличии Sb, Sn, Ti и Be добавляют винную или лимонную к-ту, при наличии U^{6+} — тирон (большие кол-ва тирона занижают результаты). As, W и Mo не мешают определению. Метод пригоден для определения Ag в шлаках (пробу освобождают от SiO_2, осаждают сульфиды катионов 1-й и 2-й аналитич. групп, осадок растворяют в HNO_3 и H_2SO_4, определяют Ag, как указано выше). Сообщение XLVI см. РЖХим, 1956, 22749. Karel Kàmen.

54745. Титрование ионов серебра или иода с применением обратимых редокс-адсорбционных индикаторов. I. Богнар, Еллинек (Az ezüst-, illetve jodid-ion titrálása reverzibilis redoxi-adszorpciós végpontjelzéssel. I. Bognàr Jànos, Jellinek Olga), Magyar kém. folyòirat, 1955, **61**, № 12, 410—416 (венг.; рез. нем.); Acta chim Acad. sci hing., 1956, **10**, № 13, 125—140 (англ.; рез. русс., нем)

При титровании J^- р-ром $AgNO_3$ с ксиленовым синим (I) последний ведет себя в конечной точке как индикатор для определения H^+. В присутствии в р-ре даже весьма малого кол-ва J_2 адсорбированный I ведет себя как редокс-индикатор. Исследованием кинетики самоокисления J_2, происходящего при избытке Ag, установлено, что образующиеся при диссоциации J_2 ионы J^+ гидролизуются с образованием JOH, переходящего в JO_3^- по р-циям: $J_2 + H_2O \rightleftarrows JOH + J^- + H^+$; $2JOH = HJO_2 + J^- + H^+$; $HJO_2 + JOH = JO_3^- + J^- + 2H^+$. С повышением кислотности скорость этих р-ций увеличивается. Ag^+ служит катализатором р-ций образования JO_3^- и J^-. Изменение окраски I при небольшом избытке Ag указывает на полноту р-ций окисления и объясняется окислением I ионом J^+, образующимся при диссоциации J_2 ($J_2 \rightleftarrows J^+ + J^-$; $J^+ + 2e \rightleftarrows J^-$) и продуктами гидролиза J_2, напр. JOH. Изменение окраски I может быть использовано для обратного титрования, напр. оттитровывания Ag^+ р-ром KJ. Преимущество редокс-адсорбционного титрования Ag^+ или J^- — возможность проведения его в сильнокислой среде и в присутствии больших кол-в посторонних солей. При применении 0,1 н. р-ров и титровании J^- в присутствии J_2 (образующегося за счет добавки JO_3^-) конечная точка совпадает с таковой при потенциометрич. титровании. При титровании Ag^+ вместо JO_3^- добавляют J_2. Б. З.

54746. Исследование электрохроматографии на бумаге. I. Отделение щелочных металлов от магния. Харасава, Сакамото (Electro-paper chromatography. I. Separation of alkali metals and magnesium. Harasawa Shiro, Sakamoto Taakshi), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 862—864 (япон.)

По краям полоски фильтровальной бумаги помещают графитовые электроды, а посредине — пробу р-ра. Прилагают напряжение в 225 или 500 *в*. Р-рителем служит NH_4OH. Разделение K и Rb невозможно, но отделение Li, Na и Rb от Mg или K, Na, Li от Mg осуществляется полностью. Перемещение ионов щел. металлов происходит в соответствии с порядком их ионной подвижности и радиусом.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 9, 4930. K. Iamasaki.

54747. Нафтазарин — реактив для колориметрического определения бериллия. Каранович Г. Г., Тр. Всес. н-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 43—47

Окраска нафтазарина (I) (5,8-диокси-α-нафтохинон) переходит из красной через фиолетовую в синюю при pH 6,8—8,9. В присутствии ацетатного буфера с pH 5,6 (II) чувствительность р-ции определения Be с помощью водн. р-ра I соответствует 0,2 γ Be в 5 *мл* р-ра. Максим. интенсивность окраски достигается через 10—15 мин. и стабильна 25—30 мин. Окраска р-ра внутрикомплексного соединения I с Be в ацетоне (III) стабильна 18 час. Cd, Pb, Mn^{2+}, As (5+), Mo (6+), Ca, Mg, Ba, W (6+), Hg^{2+} и Na не мешают при соотношении M : Be, равном 50 : 1—5000 : 1. > 5γ Fe^{3+} маскируют винной к-той (IV) (на 50γ Fe^{3+} добавляют 0,2 *мл* 25%-ного р-ра IV и 25%-ный р-р CH_3COONa до pH 5,6). Co^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} маскируют IV, Cu^{2+} — роданидом (с последующим прибавлением 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ для восстановления Cu (2+) до Cu (1+) и II), Al — IV или лимонной к-той или цитратом аммония (0,2 *мл* 10%-ного р-ра цитрата с pH 2,6—3 на 10γ Al). Для определения Be в солях щел. металлов 1—2 *мл* р-ра (0,1 *г* соли) разбавляют II до 3 *мл*, прибавляют 1 *мл* III и 1 *мл* 0,01%-ного р-ра I в III; через 5 мин. фотометрируют при 580 *мμ* или колориметрируют методом стандартных серий. Т. Л.

54748. Разработка метода колориметрического определения малых количеств бериллия с применением органических реагентов. Васильев П. И., Сб. науч.-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр, 1955, № 1, 131

Для определения Be (0,001—0,02% BeO) в породах применен Н-резорцин. Al маскируют комплексоном III, мешающие элементы отделяют экстракцией Be из осадков $M(OH)_3$ смесью р-ров NaOH и Na_2S. Погрешность ± 0,001—0,002% (абсолютных). Для определения 0,02—1,0% Be в рудах применен ускоренный вариант колориметрич. определения с хинализарином. Двухвалентные металлы маскируют комплексоном III, окраску стабилизируют при помощи Na_2S, при избытке которого окраска стабильна несколько часов. В обоих методах может быть использована визуальная оценка или фотоколориметр. Т. Л.

54749. Спектральное определение Mg в чугуне с шаровидным графитом. Кар, Гупта (Determination of magnesium in nodular cast iron by spectrographic analysis. Kar B. C., Gupta M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C)14**, № 11, A570 — A572 (англ.)

Образцам и эталонам на токарном станке придают форму прутьев длиной 3—4 *см* и диам. 8 *мм*. Контрэлектродом служит заточенный на конус под углом 80° угольный стержень диам. 6 *мм*. Спектры возбуждают высоковольтной искрой (12 000 *в*; 0,005 *μ ф*), искровой промежуток 2 *мм*. Использован средний кварцевый спектрограф E-498 при ширине щели 0,015 *мм*. Время предварительного обыскривания 10 сек., экспозиция 1 мин., фотопластинки — Kodak B-20. Аналитич. пара линий: Mg 2802,7 и Fe 2783,69 A. Градуировочные графики в области конц-ии 0,0015—0,08%, построенные в логарифмич. масштабе, имеют наклон ~ 0,6. Средняя квадратичная ошибка единичного измерения ~ 6%. Совпадение результатов спектрального и хим. анализов удовлетворительное. Б. Л.

54750. Спектральное определение примеси кальция в сернокислом закисном железе. Певцов Г. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, № 21, 64—65

Препарат (1 *г*) растворяют в 5 *мл* воды, подкисляют 1 каплей конц. HCl и вносят в отверстие (глубина 6—7, диам. 3 *мм*) нижнего угольного электрода 3 капли р-ра. Спектр возбуждают активированной дугой переменного тока (200 *в*, 3,5 *а*); съемку ведут (экспозиция 45 сек.) на кварцевом спектрографе средней дисперсии (*Q* - 24). Расстояние между дугой и щелью (ширина 0,015 *мм*) 20 *см*. Предварительный обжиг 2—3 мин. при 6 *а*; обязательна контрольная съемка

спектра углей. При наличии следов линий Ca 3933,67, 3968,47 и 4226,73 A снимки бракуют. При равной интенсивности линий Ca 3933,67 — Fe 3906,48; Ca 3933,67 — Fe 3920,26; Ca 3933,67 — Fe 3902,94A содержание Ca в препарате (в %) составляет соответственно 0,004; 0,012; 0,040. Метод пригоден для оценки качества $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Т. Л.

54751. **Новый метод определения количества кальция в смеси окислов. Знакомство с советским скоростным методом анализа. Чжоу Чжань** (混合氧化物中鈣之定量新法. 蘇聯快速分析法介紹. 周展), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, **9**, № 8, 360 (кит.)

54752. **Косвенный колориметрический метод определения бария. Нодзаки** (An indirect colorimetric method for determining barium. Nozaki Tohru), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 796—798 (япон.)

Ba^{2+} осаждают из нейтр. р-ра в виде молибдата, осадок растворяют в 4 н. HCl и определяют Mo фотометрич. методом Сендела. Присутствие равных кол-в Sr и Ca не мешает определению.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4357 K. Iamasaki

54753. **О надежности некоторых методов определения кадмия. Рокош** (O wiarogodności niektórych metod oznaczania kadmu. Rokosz Andrzej), Roczn. chem., 1955, **29**, № 4, 1119—1127 (польск.; рез. англ.)

Надежность аналитич. методов выражается среднеквадратичной погрешностью (СП) и разбросом результатов (РР) как мерой их воспроизводимости. Опыты по определению Cd (в форме сульфата, сульфида, с 8-оксихинолином и β-нафтохинолином) производили с крупными кристаллами $3\,CdSO_4 \cdot 8H_2O$ весом 0,2—0,4 *г*. РР, вычисленный из 8 определений Cd в форме сульфата, составляет +0,116% (СП 0,19%) и связан с затруднением при удалении излишка H_2SO_4 (I); без применения I РР 0,015% (из 9 определений). При нейтр-ции избытка I $(NH_4)_2CO_3$ РР — 0,013%, СП 0,345% (из 6 определений). Для 9 определений Cd в форме CdS (сушка при 120°) РР + 0,94%, СП ~ 1,2%; в случае прокаливания осадка в токе H_2S (8 определений) РР — 0,04%, СП ~ 0,54%. Средняя абс. погрешность (САП) при весовом определении Cd при помощи 8-оксихинолина составляет — 0,3 *мг* (9 определений при навеске с 0,1—0,15 *г* Cd, СП = 0,7 *мг*), а при броматометрич. определении — 0,25 *мг* (9 определений при навеске с 0,05 *г* Cd, СП ~ 0,6 *мг*), что связано с систематич. погрешностью метода. САП при определении Cd при помощи β-нафтохинолина (8 определений при навеске с 0,05 *г* Cd, СП = ~ 1 *мг*) составляет +0,5 *мг* и связана с затруднением при обнаружении конечной точки титрования. Н. Т.

54754. **Спектрофотометрическое определение Al_2O_3 в кварцевом песке. Пул, Сегров** (The absorptiometric determination of Al_2O_3 in glass sands. Poole P., Miss, Segrove H. D.), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 189, T205 — T210 (англ.)

Метод основан на измерении поглощения комплекса Al с алюминоном (I) в желто-зеленой области спектра. Измерения производили на спеккер-фотометре со светофильтром Кодак 555. Шкалу устанавливали на 1,0 по воде. Влияние Fe устраняли прибавлением тиогликолевой к-ты. Навеску 0,1 *г* обрабатывают 5 *г* 40%-ной HF с 5 каплями конц. H_2SO_4 в Pt-тигле, остаток после выпаривания прокаливают, сплавляют с 0,5 *г* Na_2CO_3 и выщелачивают плав горячей водой. В тигель вводят 5 *мл* конц. HCl, нагревают 5 мин., прибавляют горячей воды и нагревают. Объединенный р-р разбавляют до 100 *мл* и pH аликвотной пробы 50, 25 или 10 *мл* (при конц-ии Al_2O_3 0—0,1, 0,1—0,5 и 0,5—2% соответственно) доводят до 4,2—4,5 прибавлением капли 1%-ного р-ра *n*-нитрофенола и NH_4OH до пожелтения и HCl (1 : 1) — до обесцвечивания. Прибавляют 16 капель 1%-ного р-ра тиогликолевой к-ты и 12 *мл* р-ра I (в 500 *мл* р-ра присутствует 0,25 *г* I, 5 *г* камеди, 87 *г* $CH_3—COONH_4$, 126 *мл* HCl (1:1), нагревают на водяной бане 10 мин., охлаждают, разбавляют до 100 *мл* и спектрофотометрируют. Анализ продолжается 2,5—3 часа. В. М.

54755. **К применению алюминиевого индикаторного электрода при определении алюминия фторидным методом. Овсепян Е. Н., Таранн В. М.**, Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 85—94 (рез. арм.)

При изучении применимости Al-индикаторного электрода (Э) для определения Al фторидным методом (Чирков С. К., Завод. лаборатория, 1948, **14**, № 7, 783) опыты вели с нихромовой проволокой в качестве Э сравнения и титрованным р-ром 0,5 н. NaF. Установлено, что при удовлетворительной воспроизводимости результатов затрачиваемое на титрование кол-во NaF меньше требующегося для образования нерастворимого $3NaF \cdot AlF_3$, что объясняется растворением осадка в применяемой среде. При добавлении в титруемый р-р до насыщения NaCl образуется нерастворимый $11NaF \cdot 4AlF_3$. Оптимальный интервал pH 3—7,3. Компенсационным методом с применением насыщ. к. э. установлено, что электродный потенциал Al-Э в присутствии в р-ре соли Al и ацетатного буфера составляет примерно —1,1 *в* (н. в. э.) и достигает при титровании NaF в конечной точке — 1,38 *в*, в то время как при титровании р-ром оксихинолина электродный потенциал Al-Э остается постоянным. Сделан вывод, что Al-Э не является индикаторным по отношению к Al^{3+} и скачок потенциала при титровании р-ром NaF объясняется чувствительностью Э к F^-, под влиянием которого защитная окисная пленка на поверхности Э растворяется и электродный потенциал становится более отрицательным. Т. Л.

54756. **Электролитическое отделение малых количеств Al от Al_2O_3 в стали. Агринская Н. А., Петрашень В. И.**, Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **31**, 49—56

Разработан точный и быстрый (15 мин.) метод электролитич. разделения Al и Al_2O_3 в сталях. Условия разделения: электролит — р-р 2 н. KCl, подкисленный соляной к-той до pH 2; анодная плотность тока 0,5 *а/см²*, перемешивание электромешалкой с 800 об/мин. В. С.

54757. **Анализ смесей редкоземельных элементов. Самон, Блэкледж** (Analysis of rare earth mixtures. Salmon Merlyn L., Blackledge James P.), Engrs, Bull., 1955, **39**, № 11, 6—7, 18—19 (англ.)

Метод флуоресцентного рентгено-спектрального анализа использован для качеств. и полуколич. анализа смесей 3—6 редкоземельных элементов (РЗЭ). Преимущества этого метода: средняя продолжительность качеств. анализа ~ 1 час; получаемые спектрограммы легко интерпретировать. Отмечена необходимость дальнейшего совершенствования метода применительно к анализу РЗЭ. Л. Х.

54758. **Комплексометрическое титрование индия. Чжен Гуан-лу** (Complexometric titration of indium. Cheng Kuang Lu), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1582—1583 (англ.)

Р-р, содержащий 0,05—0,2 ммоля In, разбавляют до ~ 50 *мл*, нейтрализуют 1 н. NaOH до начала образования белого осадка, добавляют 2 *мл* лед. CH_3COOH (pH р-ра должен составлять 2,3—2,5), 2 капли 0,01%-ного р-ра 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (I) (0,001 *г* I растворяют в 10 *мл* CH_3OH) и титруют 0,01 *M* р-ром динатриевой соли этилендинитрилтетрауксусной к-ты

II) до перехода окраски из красной в чистожелтую. В присутствии Cu, Zn, Ni и других металлов, образующих устойчивые комплексы с CN^-, титрование In рекомендуется вести при pH 7—8, связывая указанные металлы в цианидные комплексы. К разбавленному до 50 *мл* р-ру, содержащему 0,05—0,2 ммоля In, добавляют необходимое для маскировки примесей кол-во KCN и 1 *г* $KNa\,C_4H_4O_6$, доводят pH до 7—8 добавкой CH_3COOH и CH_3COONH_4, добавляют 2 капли р-ра I и титруют р-ром II. Отношение In: II в образующемся комплексе 1 : 1. При pH 2,3—2,5 щел. и щел.-зем. металлы, Al и Mn не мешают. При pH 7—8 допустимо присутствие Cu, Zn, Cd, Ni, Ag, Hg и других металлов, образующих устойчивые цианидные комплексы. Fe^{3+} маскируют добавлением 1 *г* KF; титрование ведут при pH 7—8. Bi, Pb, Ga и Sn мешают. Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, F^-, тартрат и цитрат не мешают. Б. З.

54759. Окисление щелочными растворами перманганата калия с применением муравьиной кислоты для обратного титрования. III. Определение свинца и таллия. Исса, Исса (Oxidations with alkaline permanganate using formic acid for back-titration. III. Determination of lead and thallium. Issa I. M., Issa R. M.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 2, 108—114 (англ.; рез. франц., нем.)

Pb^{2+} (0,6—37 *мг*) и Tl^+ (0,9—45 *мг*) окисляют р-ром $KMnO_4$ (I) в среде 1 н. NaOH в присутствии Ba^{2+} (Tl^+ добавляют медленно при перемешивании р-ра), избыток I оттитровывают HCOOH. Погрешность составляет $\leqslant$0,65% для Pb и $\leqslant$0,55% для Tl. При окислении смеси Pb^{2+}-Tl^+ в отсутствие H_2TeO_4 (II) I восстанавливается до MnO_2; достижение конечной точки характеризуется перегибом на кривой титрования. В присутствии II определение Pb^{2+}-Tl^+ в среде 0,1 н. NaOH связано со значительными погрешностями. Окисление Tl^+ (конц-ия $\geqslant$30 *мг*) в присутствии II происходит количественно при осаждении Pb^{2+} в форме $PbSO_4$ добавлением Na_2SO_4 и введении катализатора NaCl. Вследствие частичного соосаждения Tl^+ с $PbSO_4$ рекомендуется производить титрование объединенного фильтрата (полученного растворением $PbSO_4$ в р-ре CH_3COONH_4 и после отфильтровывания переосажденного $PbSO_4$). Сообщение II см. РЖХим, 1955, 34713. Л. Ч.

54760. Колориметрическое определение малых количеств четырехвалентного титана в присутствии больших количеств трехвалентного железа. Сарваш, Чисар (Kismennyiségü titán (IV) kolorimetrias meghatározása nagymennyiségü vas (III) mellett. Szarvas Pál, Csiszár Béla), Magyar, kém. folyóirat, 1955, **61**, № 2, 50—54 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 3—4, 403—410 (англ.; рез. русс., нем.)

К 1 *мл* исследуемого р-ра, ~2 н. по H_2SO_4, содержащего 3—100 γ/*мл* Ti^{4+} и 0—10 *мг*/*мл* Fe^{3+}, добавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра динатриевой соли 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты (тирона) (I), 5 *мл* 0,05 *M* р-ра комплексона III и 10 *мл* 1 *M* р-ра CH_3COONa, разбавляют до 25 *мл* (pH 5,6) и фотометрируют (фотометр Пульфриха, фильтр S 42), употребляя для сравнения смесь реактивов. Калибровочную кривую строят по стандартным р-рам Ti^{4+} (1 *г* х.ч. TiO_2 растворяют при нагревании в смеси 40 *мл* х. ч. конц. H_2SO_4 и 16 *г* х. ч. безводн. Na_2SO_4, разбавляют до 1 *л*; Ti^{4+} определяют весовым путем), определенные объемы которых обрабатывают, как указано выше, и фотометрируют, употребляя для сравнения р-р, полученный разбавлением до 25 *мл* смеси 5 *мл* 0,05 *M* р-ра комплексона III и 10 *мл* 1 *M* р-ра CH_3COONa. Закон Бера выполняется. При определении 13,2—79,2 γ Ti^4 в присутствии 10 000 γ Fe^{3+} максим. погрешность +3,5%. Для получения I х. ч. пирокатехин сульфируют 20%-ным олеумом, нейтрализуют сначала Ba_2CO_3, затем Na_2CO_3 (по конго), осветляют, упаривают в вакууме, высаливают (NaCl); полученный продукт многократно перекристаллизовывают из спирта. И. А.

54761. Применение органических реактивов в неорганическом анализе. Часть III. Определение циркония при помощи некоторых аниловых кислот и отделение его от тория экстракцией. Датта (Use of organic reagents in inorganic analysis. Part III. Determination of zirconium with some anilic acids and its separation from thorium by solvent extraction. Datta Sachindra Kumar), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 5, 334—339 (англ.)

Аниловые к-ты (АК) получали из фталевого ангидрида и ароматич. аминов: анилина (I), *о*-(II) и *п*-толуидинов (III), *м*-(IV) и *п*-нитроанилинов (V), *о*-анизидина (VI), α-нафтиламина (VII) и применяли в форме 1%-ных р-ров в 50%-ном C_2H_5OH, 0,5%-ных р-ров в разб. CH_3COOH (нитроаниловые к-ты) или водн. р-ров Na-солей АК. АК растворяли в миним. кол-ве 0,1 н. NaOH, фильтровали и нейтрализовали 0,1 н. CH_3COOH до слабокислой р-ции. Осадок Zr-солей АК, полученный в присутствии CH_3COONH_4 или NH_4Cl, сушили при 110—150° и прокаливали в Pt-тигле до ZrO_2. Погрешность определения Zr при pH 1,8—4,6 с АК, полученными из III, IV, V и VII, $\leqslant$ 6,5%; с АК, полученными из I, II и VI, 6 — 34%. В качестве реактивов рекомендуется употреблять АК из III, IV, V и VI. Соли Zr отделяют от солей Th экстракцией последних амилацетатом при pH 2 — 2,7. Описанным методом отделяют Zr от Cu, Al, Cr, Mg, Zn, Ti и т. д. В присутствии Co, Ni, U и Fe необходимо переосаждение. Часть II, РЖХим, 1956, 43463. И. Е.

54762. Спектрофотометрическое определение тория с мореллином. Рао, Пател (Spectrophotometric estimation of thorium by morellin. Rao B. R. Lakshman, Patel C. C.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 6, 317—325 (англ.)

Мореллин (I) — красящее в-во растительного происхождения, выделенное и изученное Рао (РЖХим, 1955, 21336), образует в спирт. р-ре с Th оранжево-красное внутрикомплексное соединение с отношением I : Th=4:1, окраска которого подчиняется закону Бера при 515 *мμ* и 1,4—25 γ/*мл* Th; устойчивое при pH 5—7 в 50%-ном спирт. р-ре. При конц-ии спирта <40% I и его комплекс с Th выпадают в осадок. Применяя калибровочные кривые, можно определять до 60 γ/*мл* Th. Мешают (в ионных отношениях к Th^{4+}): K^+, Na^+, NH_4^+, Br^-, Cl^-, J^-, $NO_3^- > 50$, La^{3+}8, Pr^{3+}, Nd^{3+} 7,5; Ce^{3+} 7; Ag^+, Be^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, $Zn^{2+} > 5$; Bi^{3+}, CrO_4^{2-} 5; $SO_4^{2-} < 5$; Hg^{2+} 2,5; Pb^{2+} 3; Ba^{2+}, SCN^- 2; Cr^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{2+}, MnO_4^- 1; Al^{3+}, Ce^{4+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Hg^+, UO_2^{2+}, AsO_4^-, VO_4^{3-}, $WO_4^{2-} < 1$. $C_2O_4^{2-}$, JO_3^-, PO_4^{3-}, F^- и CO_3^{2-} осаждают Th и должны отсутствовать. Б. З.

54763. Колориметрическое определение олова кверцетином. Лишка (Kolorimetrické stanovení cínu kvercetinem. Liška Karel), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1656—1660 (чеш.)

При взаимодействии Sn^{4+} с кверцетином (I) в кислой среде образуется комплекс с более интенсивной желтой окраской ($\lambda_{(макс)}$ 437 *мμ*), чем при употреблении морина (РЖХим, 1955, 55354). Соотношение Sn (4+) : I составляет 3 : 2. Закон Бера выполняется при конц-ии $Sn^{4+} \leqslant 0,3$ *мг* в 50 *мл*. К нейтрализованному р-ру Sn^{4+} прибавляют 5 *мл* HCl (уд. в. 1,04), 5 *мл* 0,2%-ного р-ра I в 96%-ном C_2H_5OH, 25 *мл* 96%-ного C_2H_5OH, разбавляют до 50 *мл* и фотометрируют с фиолетовым фильтром 601. Cu^{2+} и Fe^{3+} маскируют р-ром $CS(NH_2)_2$.

Bi мешает лишь в больших конц-иях и при большом избытке $CS(NH_2)_2$. Sb не мешает при конц-ии $\leqslant 0{,}02\%$. Пирофосфат-, цитрат-, тартрат- и оксалат-ионы мешают. J. Н.

54764. **Диаллилдитиокарбамидгидразин как реактив для анализа. Определение свинца и его отделение от меди. Д а т т, С е н - С а р м а** (Diallyl dithio-carbamido-hydrazine as an analytical reagent. Determination of lead and its separation from copper. D u t t N. K., S e n S a r m a K. P.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 6, 333—334 (англ.)

При использовании диаллилдитиокарбамидгидразина (I) для определения Cu и Ni (РЖХим, 1955, 37455) для промывки соединения Cu с **I** (**II**) вместо ацетона рекомендуется употреблять CH_3OH, не растворяющий **II**; Cu определяют непосредственным взвешиванием промытого CH_3OH осадка **II** после сушки при 105°. Pb количественно осаждается **I** в форме тяжелого желтого осадка при pH 5.5. После промывания ацетоном осадок сушат при 105° и взвешивают. Для разделения Pb и Cu последнюю осаждают при более низком значении pH, а в фильтрате Pb осаждают после подщелачивания по бромкрезоловому пурпурному. Точность метода удовлетворительная. Т. Л.

54765. **Потенциометрическое определение ванадия. I. Восстановление пятивалентного ванадия пятивалентным вольфрамом или четырехвалентным ураном. Т у р к и, И с с а, Д а с с** (Potentiometric estimation of vanadium. I. Reduction of quinquevalent vanadium with quinquevalent tungsten or quadrivalent uranium. T o u r k y A. R i a d, I s s a I. M., D a e s s A. M.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 1, 22—28 (англ.)

Найдено, что V(5+) можно титровать потенциометрически р-ром W(5+) или U(4+). Метод пригоден для определения до 30 γ V. Отчетливые кривые титрования имеют четкие скачки. Наиболее удовлетворительные результаты при титровании р-ром W (5+) получаются в 7—8 н. HCl и 0,1—8 н. H_3PO_4 (при комнатной т-ре или при 60°). С U(4+) наилучшие результаты получаются в $\sim$ 2 н. HCl. В. С.

54766. **Инструкция по полумикроколориметрическому определению ванадия в породах и рудах. С и л и н а О. М.,** Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 127—128

Для определения V в рудах и горных породах использована чувствительная р-ция образования фосфорно-ванадиево-вольфрамового комплекса в сернокислой среде. Применение небольших навесок (0,1—0,3 *г*) позволяет анализировать материалы с высоким содержанием SiO_2. Определению мешает только Cr в колвах, значительно превышающих содержание V. Метод пригоден при конц-ии V от тысячных долей (навеска $\geqslant 0{,}3$ *г*) до 2—3%. Допустимая абс. погрешность: от 0,005—0,01% (при 0,01—0,05% V) до 0,05—0,1% (при 0,5—1% V). Л. Х.

54767. **Новый точный и быстрый весовой метод определения висмута. С п а к у, П о п я** (O nouă metodă gravimetrică precisă şi rapidă pentru dozarea bismutului S p a c u G., P o p e a F l o r i c a), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 175—181 (рум.; рез русс., франц.)

Висмут осаждают из р-ра, подкисленного HCl. в присутствии этилового спирта и NH_4Cl при т-ре от 0 до ±5° при помощи *транс*-[Co en$_2$ Cl$_2$]Cl в охлажденном р-ре HCl. Зеленый кристаллич. осадок [Co en$_2$, Cl$_2$]$_3$[BiCl$_6$] отфильтровывают через тигель, промывают спиртом и эфиром, высушивают в вакууме и взвешивают. Ошибка не превышает +0,0001 *г*. Продолжительность определения $\leqslant$ 90 мин. Ионы Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Cl^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-} не мешают. В. С.

54768. **Уточнение методов определения вольфрама в сульфидных рудах. Х у х н я В. Л., М а ц а б е р и д з е Т. Г.,** Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 126—127

Образец сульфидной руды с высоким содержанием W сплавляют с $K_2S_2O_7$ и плав выщелачивают водой. Р-р нейтрализуют 20%-ным р-ром NaOH до выпадения R_2O_3 и добавляют еще 3—4 *мл* щелочи. Смесь нагревают, осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным р-ром NaOH. Фильтрат подкисляют HCl до конц-ии 0,5—1,0 н. и осаждают W 1%-ным р-ром акрихина (I). Осадок отделяют, промывают слабым р-ром акрихина и сжигают. При осаждении из сильнокислой среды получают более чистые осадки, чем при применении пирамидона или риванола. При анализе руд, бедных W, в фильтрате после осаждения R_2O_3 W(4+) восстанавливают Ti и определяют колориметрически с SCN^-. Л. Х.

54769. **Объемное микроопределение Cr (6+) и Cr (3+) при помощи каталитических реакций. А л м а ш ш и, К о в а ч** (Titrimetric microdetermination of chromium (VI) and chromium (III) by a catalytic reaction. A l m á s s y G y., K o v á c s E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **8**, № 1—3, 1—9 (англ.; рез. русс., нем.)

См. РЖХим, 1955, 7640.

54770. **Спектрофотометрическое определение урана. Б е к, Х а н т о ш** (Spectrophotometric determination of uranium. B e c k M. T., H a n t o s E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **8**, № 1—3, 233—240 (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 16573.

54771. **Микрометод открытия и колориметрического определения двухвалентного марганца с помощью каталитической реакции. А л м а ш ш и, Д е ж ё** (Microdetection and colorimetric microdetermination of manganese (II) by a catalytic reaction. A l m a s s y G y., D e z s ö I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955 **8**, № 1—3, 11—21 (англ.; рез. русс., нем.)

См. РЖХим, 1955, 29167.

54772. **Способ экспресс-анализа железа и стали. Способ определения количества окиси марганца в шлаке, получаемом при кислой плавке стали (Способ титрования сернокислым ванидилом.)** (鐵鋼迅速分析法. . 酸性鋼滓中の酸化マンガン定量方法. 第2法. 硫酸バナヂル滴定法), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1953, **39**, № 9, 87—88 (япон.)

54773. **Метод прямого титрования железа хлористым оловом. Ч ж о у Н а н ь** (氯化亞錫直接定鐵法. 周南), 化學世界 Хуасюэ шицзе, 1954, **9**, № 7, 287—288 (кит.)

54774. **Цериметрическое определение содержания железа в солях железа. С м и р н о в а К. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, № 21, 52—54

Цериметрический метод определения Fe применен для анализа реактивов — окиси и нитрата железа. После восстановления Fe^{3+} при помощи $SnCl_2$ по ГОСТ 4173—48 воздух из колбы вытесняют CO_2 путем добавления 0,1—0,2 *г* Na_2CO_3, прибавляют 1 каплю р-ра кремнемолибденовой к-ты (Файнберг С. Ю., Заглодина Т. В., Завод. лаборатория, 1945, **11**, 381) и нагретый р-р титруют 0,1н. $Ce(SO_4)_2$ до перехода окраски р-ра в зеленую. К охлажд. р-ру добавляют 100 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 2) и титруют в присутвии 0,3 *мл* 1%-ного р-ра фенилантраниловой к-ты до перехода окраски в бурую. При расчете из общего числа *мл* р-ра $Ce(SO_4)_2$ вычитают число *мл*, израсходованных на окисление избытка $SnCl_2$. Результаты описанного метода и цериметрич. метода с $HgCl_2$ практически совпадают. Т. Л.

54775. Фотоколориметрические методы определения железа, магния, аммиака и кремния в содовом производстве. Угнячев Н. Я., Алферова В. Н., Водолаженко Н. И., Тр. Всес. ин-та содовой пром-сти, 1954, **7**, 93—110

Изучено влияние различных факторов на ход фотоколориметрич. определения Fe с NH_4SCN, Mg — с титановым желтым, NH_3 — с помощью $Ca(ClO)_2$ в присутствии C_6H_5OH и Si — в форме молибденовой сини. Разработаны условия определения этих элементов в объектах содового произ-ва. В. М.

54776. Спектрографический метод определения железа в песках. Павловская (Spektrograficzna metoda oznaczania żeleza w piaskąch. Pawłowska Hanna), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 2, Biul. inst. przem. szkła i ceramiki (польск.)

Для спектрографич. определения Fe в песках использована аналитич. пара Fe 3020,64 — Si 2970,3 А. Пробы (0,01—0,07 % Fe_2O_3) растирали в агатовой ступке и вносили в углубление (диам. 1,5 *мм*) угольного электрода длиной 2,5 *см*, диам. 3 *мм*. Употребляли кварцевый спектрограф типа ИСП-22 с генератором переменного тока ПС-39; расстояние между электродами 2 *мм*, ширина щели 0,02 *мм* (сферич. линза с фокусом 160 *мм*); ток 220 *в*, 7 *а*, экспозиция 90 сек. Приведено сравнение результатов анализа с данными колориметрич. определения и изучена воспроизводимость результатов. Н. Т.

54777. Определение малых количеств кобальта. Шафран И. Г., Гордеева Р. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 26—32

Для определения $\geqslant 1 \cdot 10^{-5}$% Со в хим. реактивах Со выделяют из р-ра после окисления его $KMnO_4$ до CoO_2 соосаждением с MnO_2, растворяют осадок в 1 *мл* HCl (уд. в. 1,19), содержащей 0,1 *мл* 30%-ной H_2O_2, упаривают досуха. Остаток растворяют в воде, добавляют 0,5 *мл* 0,1%-ного р-ра нитрозо-R-соли, 1 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa, нейтрализованного до pH ~ 8,5 (вместо нейтр-ции можно добавить 0,03 *мл* 5%-ной HCl), кипятят 2 мин., добавляют 1 *мл* HNO_3 (1 : 1) и упаривают р-р до 3—4 *мл*. Сравнивают окраску полученного р-ра и эталонов, приготовленных в аналогичных условиях и содержащих 0,3 и 0,5 γ Co^{2+}. Погрешность ~ 0,05 γ Со. Б. З.

54778. Новый быстрый и точный метод количественного определения кобальта в присутствии железа и алюминия и одновременного количественного определения кобальта и никеля в присутствии железа и алюминия. Спаку, Скиау (O nouă metodă rapidă şi precisă pentru dozarea cobaltului în prezenţă de fier şi aluminiu, precum şi dozarea simultană a cobaltului şi nichelului în prezenţa fierului şi aluminiului. Spacu G., Schiau M.), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 167—173 (рум.; рез. русс., франц.)

Метод основан на колич. осаждении Co^{2+} в виде $[CoPy_4(SCN)_2]$ в присутствии сульфосалициловокислого натрия для удержания ионов Fe^{3+} и Al^{3+} в р-ре. Таким же способом можно одновременно определить Co^{2+} и Ni^{2+} в присутствии Fe^{3+} и Al^{3+}. Железо и алюминий определяют в фильтрате по одному из классич. методов. В. С.

54779. Новые быстрые весовые методы определения никеля, кобальта и кадмия. Пиртя, Думитреску, Меленку (Metode noi gravimetrice pentru dozarea rapidă a elementelor nichel, cobalt şi cadmiu. Pirtea Despina, Dumitrescu Gh., Melencu N.), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 237—242 (рум.; рез. русс., франц.)

Растворы, содержащие ионы Ni^{2+}, Co^{2+} или Cd^{2+}, обрабатывают при комнатной т-ре пиридином и насыщ. р-ром $K_2Cr_2O_7$. Образовавшиеся осадки $[NiPy_4][Cr_2O_7]$, $[CoPy_4][Cr_2O_7]$ или $[CdPy_4][Cr_2O_7]$ отфильтровывают через тигель и промывают р-ром, содержащим немного $K_2Cr_2O_7$ и пиридина, затем спиртом и абс. эфиром. Осадки взвешивают после высушивания в течение 15 мин. в вакуум-эксикаторе. Фактор пересчета для Ni 0,09924, для Со 0,09968 и для Cd 0,2096. Продолжительность определения ⩽ 45—50 мин. В. С.

54780. Исследования в области химического анализа неорганических микрокомпонентов. I. Определение микроколичеств палладия по каталитическому образованию молибденовой сини. II. Определение микроколичеств палладия по каталитическому образованию вольфрамовой сини. Сиокава, Камбара, Яги (無機微量成分の化學分析に關す研る究．第1報．モリブデン青生成接觸反應によろ微量パラジウムの分析．第2報．タングステン青生成接觸反應による微量パラジウムの分析鹽川孝信 ，神原富尙 ．八木益男），分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 4, 224—230 (япон.; рез. англ.)

I. Изучена новая каталитич. р-ция Pd(2+) — восстановление молибдата р-ром NaH_2PO_2. Скорость р-ции восстановления молибдата значительно возрастает в присутствии микроколичеств Pd(2+), в результате чего образуется молибденовая синь. Сделана попытка применить эту р-цию для обнаружения и определения микроколичеств Pd. На основе измерений скорости образования молибденовой сини осуществлено открытие 0,05 γ и определение 4 —11 γ Pd(2+).

II. Изучены новые каталитич. р-ции Pd(2+) — восстановление р-ром NaH_2PO_2 фосфорно- и кремневольфрамовых к-т. В присутствии микроколичеств Pd скорость этих р-ций возрастает, в результате чего образуется вольфрамовая синь. Сделана попытка применить эти р-ции для определения микроколичеств Pd. Используя каталитич. образование вольфрамовой сини из фосфорновольфрамовой к-ты, на основе измерений скорости этой р-ции, осуществлено открытие 0,11 γ и определение 10—50 γ Pd; при опытах с кремниевольфрамовой к-той обнаружено 0,06 γ и определено 3—7 γ Pd. Л. Х.

54781. Разделение и количественное определение платины, палладия, родия и иридия методом хроматографии на бумаге. Кембер, Уэлс (The separation and quantitative determination of platinum, palladium, rhodium and iridium on paper strips. Kember N. F., Wells R. A.), Analyst, 1955, **80**, № 955, 735—751 (англ.)

Для отделения Pt, Pd, Ph и Ir от макроколичеств ряда металлов и разделения к анализируемому р-ру в 1—5 н. HCl добавляют 1%-ный р-р $NaClO_3$ (K^+, CN^- и NH_4^+ должны отсутствовать). 0,05 *мл* р-ра хроматографируют на бумаге ватман № 1. Кол-во полосок и состав р-рителя (1) изобутилметилкетон-*изо*-$C_5H_{11}OH$=HCl (уд. в. 1,18) (60 : 10 : 30), 2) *н*-C_4H_9OH, насыщ. 3н. HCl (I) и 3) I + разб. H_2O_2 (1 : 20)) выбирают в зависимости от соотношения Pt : Pd : Rh : Ir в пробе (таблица). Проявляют (нисходящим методом) 14—18 час. (22—26°). При опрыскивании р-ром $SnCl_2$ (11,25 *г* растворяют в 100 *мл* 3,5 н. HCl) обнаруживают полосу Pt. При применении р-рителя 3 Ir (коричневая полоса) отделяют до опрыскивания. Хроматограмму разрезают и последовательно экстрагируют тремя р-рами на спец. приборе. Состав р-ров для экстракции Rh: а) 1 *мл* р-ра $SnCl_2$ + 1 *мл* 5 н. HCl, б) 1 *мл* 5 н. HCl, в) 1 *мл* воды; для Pd а) 1 *мл* 1 н. HCl + 1 *мл* воды, б) 1 *мл* тиогликолевой к-ты (II) (Konig O., Crowell W. R., Mikrochem. Mikrochim acta, 1948, **33**, 300), в) 1 *мл* воды или а) 1 *мл* CH_3COONa + 1 *мл* воды, б) 0,1 *мл* *n*-нитрозо-

для Pt а) 1 *мл* 5 н. $HCl + 1$ *мл* воды, б) 1 *мл* р-ра $SnCl_2$, в) 1 *мл* воды; для Ir а) 0,2 *мл* $Br_2 + 1,8$ *мл* воды, б) и в) 1 *мл* 1 н. HCl. Р-ры спектрофотометрируют в 1-*см* кювете: 0—100 γ Rh в 5 *мл* при 480 *мμ*; 0—50 γ (экстракция с **II**) или 0—1,5 γ (экстракция с **III**) Pd в 5 *мл* соответственно при 325 и 525 *мμ*; 0—100 γ Pt в 5 *мл* при 403 *мμ*. Ir (0,5γ) определяют метод микротитрованием (Pollard W. B., Trans. Instn Mining, Metall, 1948, № 497, 9). Приведены элементы, мешающие колориметрированию, и соответствующие погрешности. Л. А.

54782. Определение водорода в некоторых металлах методом изотопического уравновешивания. Зайдель А. Н., Петров А. А., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 14, 2571—2573

Сосуд объема V с навеской анализируемого металла наполняют до определенного давления p_D дейтерием. Вследствие изотопич. обмена между водородом металла и дейтерием устанавливается изотопич. равновесие. По соотношению растворимостей изотопов в металле и данным спектроскопич. определения соотношения их конц-ий в полученном после уравновешивания газе находят содержание водорода. Содержание H_2 (в *мл*) в нормальных условиях в навеске металла выражается ур-нием $V_0=(I_H / I_D)_1(p_D / p_0)(T_0 / T \cdot V)$, где $(I_H / I_D)_1$ — отношение интенсивности линий H_α и D_α (возбуждение в токе газа с помощью безэлектродного ВЧ-разряда) в полученном после изотопич. уравновешивания газе; p_D — давление первоначально введенного в сосуд V дейтерия, измеренное при т-ре T, T_0 и p_0 — нормальная т-ра и давление. Метод не нуждается в применении эталонов, не требует полного извлечения газа из металла и был применен для определения водорода в цинке, железе и Cr-Ni-сплаве. Э. Н.

54783. Об определении водорода в стали методом плавления с оловом. Накаяма, Уракава (錫熔融眞空抽出法に依る鋼中水素分析に就いて．中山龍夫，浦川親誠)，鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, **40**, № 3, 392—394 (япон.)

54784. О точности определения водорода в стали. Тагами, Мацуба (鋼中水素分析の誤差の検討．田上豊助，松葉宗三)，鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, **40**, № 3, 389—392 (япон.)

54785. Об определении небольших количеств бора в стали. Кирияма, Ива (鐵鋼中の微量硼素の定量に就いて．桐山靜男，岸俊也)，鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, **40**, № 3, 385—386 (япон.)

54786. Анализ фторуглеродов: использование инфракрасной спектрофотометрии для анализа малых образцов. Аско (The analysis of fluorocarbons: Use of infrared spectrophotometry for the analysis of small samples. Ayscough P. B.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 10, 1566—1571 (англ.)

Для анализа смеси CF_4, C_2F_6 и CHF_3 снимают ИК-спектр (двулучевой спектрофотометр Перкина — Эльмера, модель 21, соляная призма, кювета емк. 155 *мл* из стекла пирекс с NaCl-окнами, при давлении ~ 1 *мм* содержит ~ 8 μмолей газовой смеси) и определяют парц. давление компонентов по интенсивности полос поглощения (в $см^{-1}$): для CF_4 1284, для C_2F_6 1253 (или более слабые 1117 и 1123), для CHF_3 1152 (или более слабая 1380). Отклонения от закона Бера незначительны. При 5—10 μ молях газа погрешность $\pm 5\%$. При соотношении $C_2F_6 : CHF_3 > 5 : 1$ вносят поправку на перекрывание полосы CHF_3 1152 $см^{-1}$. Малые кол-ва CH_4, C_2H_6, CF_3COCF_3 не мешают, большие кол-ва водородсодержащих соединений мешают. Т. А.

54787. Волюмометрическое определение карбонатов I. Цифровые значения поправок. Абэ, Сима (炭酸鹽のガス容量分析について．第1報．補正値について．．阿部末吉，島美)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, 428—430 (япон.)

Измерена упругость паров водн. р-ров Na_2SO_4 ($\sim$1,0—3,8 н.) и H_2SO_4 ($\sim$3,7—7,5 н.) при 10—28°. Приведена растворимость CO_2 в этих р-рах при 15—30°.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4455. Katsuya Inouye.

54788. Манометрический метод определения карбоната в почвах. Кавелл, Грехэм (A manometric method for the determination of carbonate in soils. Cavell A. J., Graham S.), Lab Practice, 1955, **4**, № 12, 485—487 (англ.)

Навеску почвы 10 *г* (при 6% $CaCO_3$) помещают в 250-*мл* конич. колбу, соединенную через шлиф с делительной воронкой и манометром. Колбу погружают в водяную баню с постоянной т-рой, и систему эвакуируют до остаточного давления 16—28 *мм* рт. ст. Через воронку вводят по 10 *мл* воды и 2,5 н. HCl. Колбу встряхивают 30 сек. и отмечают изменения уровня ртутного столба. Аппаратуру калибруют по свободным от карбонатов образцам почв с добавками рассчитанных кол-в $CaCO_3$ или Na_2CO_3. Для большинства известковых почв выделение газа продолжается 10 мин. Результаты определений совпадают с данными, полученными на кальциметре Коллинза. Метод удобен для массовых анализов. Л. Х.

54789. Простое и быстрое определение окиси углерода в воздухе. Кауко, Ичель (Eine einfache und schnelle methode zur Ermittlung des Kohlenmonoxydes in der Luft. Kauko Yrjö, Içel Muharrem), Z. analyt. Chem., 1954, **142**, № 6, 401—406 (нем.)

Окисляют CO при помощи J_2O_5 и заканчивают определение титрованием выделяющегося свободного иода или путем измерения pH р-ра $NaHCO_3$ после поглощения полученной при окислении CO_2. Наибольшая точность получается при определении pH потенциометрически, наименьшая — колориметрически. При потенциометрич. определении поступают следующим образом: воздух (100 *мл*) пропускают через аппарат, наполненный р-ром $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* $NaHCO_3 + 0{,}0998$ *моль/л* KCl; вводят электроды и измеряют потенциал E в *мв*. Содержание CO_2 в воздухе определяют по ф-ле $\lg x/100 = E/0{,}059 + 0{,}15$. Затем CO окисляют при 150° J_2O_5 или гопколитом (60% MnO_2 и 40% Cu_2O) и снова поглощают р-ром. CO рассчитывается по известному содержанию CO_2 и сумме (CO_2 + CO). В случае колориметрич. определения pH р-ра, готовят шкалу с интервалом 0,1 единицы pH и сравнивают окраски шкалы и исследуемого р-ра (с бромтимоловым синим). Ю. Ю.

54790. О новом колориметрическом методе определения окиси углерода в воздухе. Чуханду (O nouă metodă colorimetrică de dozare a oxidului de carbon in aer. Ciuhandu Gheorghe), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 243—251 (рум.; рез. русс., франц.)

Ag-золи, образующиеся при восстановлении CO комплексного соединения Ag с *n*-сульфамидбензойной к-той (**I**) в щел. р-ре, имеют характерные кривые светопоглощения. Коэфф. погашения золя не зависят практически от толщины слоя; влияние разбавления минимально для зеленой области спектра. Эталоны получают восстановлением щел. р-ра комплексного соединения Na-соли **I** с Ag избытком CO; окраска стабильна несколько часов. Для определения 0,001—0,2% CO в воздухе последний выдерживают 22—24 часа над 10 *мл* реактива (0,1 *M* р-р Na-соли **I**-0,1 *M* р-р $AgNO_3 = 1$ *M* р-р

NaOH, 1 : 1 : 0,5) в бутыли емк. 12 *л* и колориметрируют полученный колл. р-р. Т. Л.

54791. Фотоколориметрическое определение кремния в черных металлах. Фогельсон Е. И., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 163—165

Выяснены оптимальные условия определения 1—2,75% Si в стали, жароупорной стали и чугуне, основанного на восстановлении кремнемолибденового комплекса р-ром Fe^{2+} в присутствии $(NH_4)_2C_2O_4$. Кол-во 5%-ного р-ра молибдата может составлять 3 *мл*; для полного развития окраски достаточно 3-минутной выдержки. Максим. интенсивность окраски достигается при введении 8 *мл* 3%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ (с добавкой 20 *мл* H_2SO_4 на 1 *л* р-ра). После прибавления $(NH_4)_2C_2O_4$ следует немедленно прибавить р-р Fe^{2+} (2 *мл* 6%-ного р-ра соли Мора). При экспресс-анализах р-р после окисления выдерживают на бане 1—2 мин., при серийных — 10 мин. или вводят 10 *мл* 10%-ного р-ра $CO(NH_2)_2$. Присутствие $\leqslant 23\%$ P не мешает. При анализе жароупорной стали навеску 0,1 *г* следует растворять в смеси к-т [15 *мл* HCl (1 : 2) + 5 *мл* HNO_3 (1 : 2)]. Р-р разбавляют до 100 *мл*. При анализе чугуна употребляют навеску 0,1 *г*. Р-р разбавляют до 250 *мл*. При анализе чушкового чугуна с более высоким содержанием Si рекомендуется употреблять навеску 0,05 *г*, отбирать аликвотную порцию 5 *мл* и разбавлять до 50 *мл*. Т. Л.

54792. Определение количества кремния в воде. Найто (水の中の珪酸を測る. 内藤英夫), 科學の實驗, Кагаку-но дзиккэн, 1954, 5, № 1, 11—13 (япон.)

54793. Об определении азота в чугуне. Ито, Цуцуми (銑鐵中の窒素分析に就いて. 井樋田睦, 堤善作), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, **40**, № 3, 386—389 (япон.)

54794. Определение нитратного и аммиачного азота в почве. Балькс, Рекерс (Bestimmung des Nitrat- und Ammoniakstickstoffs im Boden. Balks R., Reekers Inge), Landwirtsch. Forsch., 1955, **8**, № 1, 7—13 (нем.; рез. англ.)

Воздушно-сухую почву (20 *г*) встряхивают с 50 *мл* 1%-ного р-ра $K_2Al_2(SO_4)_4$ в течение 15 мин. на трясучке (50 об/мин.); вытяжку (р-р А) фильтруют и в аликвотных порциях, определяют NO_3^- и NH_4^+. Для определения NO_3^- к 2,5 *мл* р-ра А прибавляют 0,1 *г* 1,2,4-ксиленола и 22,5 *мл* 90%-ной H_2SO_4, выдерживают 15 мин. при 18 — 20°, приливают 60 *мл* воды, охлаждают и встряхивают с $\sim$ 30 *мл* эфира. Вытяжку встряхивают 1 мин. с 10 *мл* 5%-ного р-ра NaOH; нитроксиленол переходит в р-р NaOH; желтая окраска р-ра стабильна несколько часов. Фотометрируют при 433 *мμ* или на фотометре Вефо или Элко II с фильтром S 42 E в 10-*мм* кювете. Р-р сравнения — почвенная вытяжка, к которой не прибавляют ксиленола. Точные результаты получены при 0,5—15 *мг*% NO_3^-; присутствие Cl^- (0,5% NaCl) и органич. в-в не мешает. Для определения NH_4^+ к 5 *мл* р-ра А прибавляют 2,5 *мл* р-ра поливиоля (2 *г* препарата смешивают с 10 *мл* глицерина, прибавляют $\sim$ 40 *мл* воды, разбавляют до 100 *мл* и фильтруют), 17,5 *мл* воды и 2 *мл* р-ра сегнетовой соли (100 *г* соли растворяют в воде, прибавляют 10 *мл* реактива Несслера, разбавляют до 200 *мл*, через 2 суток фильтруют), 1 *мл* реактива Несслера и через 20 мин. фотометрируют при 420 *мμ* или с фильтром S 42 E в 10-*мм* кювете. Калибровочные кривые строят по р-рам KNO_3 и $(NH_4)_2SO_4$ с добавкой $K_2Al_2(SO_4)_4$, обработанным аналогично пробам. О. Б.

54795. Новое объемное определение гидроксиламина с применением низковалентного ванадия и молибдена. II. Нитта (低原子價バナジン及びモリブデンを使用するヒドロオキシルアミンの新容量分析法. 第2報. 3 價モリブデン法. 新田正), 工業化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 1, 28—31 (япон.)

Сернокислый р-р Na_2MoO_4 восстанавливают цинковой амальгамой до Mo (3+) в атмосфере CO_2. К этому р-ру добавляют гидроксиламин и р-р Na_3VO_4, нагревают до 100° в течение 10—15 мин., оттитровывают избыток Mo(3+) р-ром $KMnO_4$ и вычисляют кол-во NH_2OH. Сообщение I см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 885—889.

Chem. Abstrs, 1953, 6820 К. Y.

54796. Изучение колориметрического определения фосфора и мышьяка. Жан (Etude du dosage du phosphore et de l'arsenic dans les aciers par colorimétrie. Jean M.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 2, 172—182 (франц.; рез. англ., нем.)

Для определения P 1 *г* стали растворяют в 20 *мл* смеси конц. $HClO_4 + HNO_3 + HCl$ и выпаривают до паров $HClO_4$. Растворяют соли в воде, разбавляют до 100 *мл* и фильтруют. К 10 *мл* фильтрата прибавляют 10 *мл* р-ра $Na_2S_2O_5$ (200 *г/л*), кипятят 1 мин. и охлаждают. Осаждают Fe р-ром NaOH (400 *г/л*), приливают 12 *мл* р-ра Bi в разб. H_2SO_4 (1,44 *г* BiO_2 в 1 *л* р-ра), 10 *мл* р-ра Na_2MoO_4 (20 *г/л*), 2 *мл* р-ра аскорбиновой к-ты (30 *г/л*) и 4—6 *мл* воды при перемешивании; через 30 мин. экстрагируют 45 *мл* $C_5H_{11}OH$, разбавляют органич. слой до 50 *мл* и фотометрируют при 670 *мμ*. Для определения As 1 *г* стали растворяют, как описано выше, выпаривают до паров $HClO_4$, фильтруют, промывают осадок горячей водой и разбавляют фильтрат до 250 *мл*. 25 *мл* р-ра нейтрализуют р-ром NaOH, прибавляют 5 *мл* р-ра Bi в 5 н. H_2SO_4 (2,883 *г* BiO_2 в 1 *л* р-ра), 100 *мл* р-ра Na_2MoO_4 (10 *г/л*), 6—8 *мл* воды и выдерживают 5 мин. при 70—80°. Р-р охлаждают и экстрагируют смесью эфир-$C_5H_{11}OH$(3 : 1). К водн. слою приливают 5 *мл* р-ра Na_2MoO_4, 3 *мл* р-ра Bi в H_2SO_4 и 10 *мл* р-ра $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (100 *г/л*). Через 2—3 мин. прибавляют 10 *мл* р-ра аскорбиновой к-ты и 20 *мл* воды. Через 25—30 мин. экстрагируют 45 *мл* $C_5H_{11}OH$, разбавляют экстракт $C_5H_{11}OH$ до 50 *мл* и фотометрируют при 725 *мμ*. Методом радиоактивных индикаторов доказано, что погрешность метода составляет 3—4% для P и $\sim$ 2% для As. Ф. Л.

54797. Определение содержания фосфорной кислоты в почве при употреблении в качестве растворителя различных ацетатных буферных растворов. Беньяминсен (Fosforsyrebestemmelse i jord med forskellige acetatstødpuder som opløsningsmiddel. Benjaminsen I.), Tidsskr. planteavl., 1955, **59**, № 4, 670—683 (дат.; рез. англ.)

Для экстрагирования P_2O_5 из почвы были использованы и сравнены следующие ацетатные буферные р-ры: 0,2 н. CH_3COOH-0,2 н. CH_3COONa; 0,2 н. CH_3COOH-0,2 н. CH_3COOK; 0,2 н. CH_3COOH-0,2 н. $(CH_3COO)_2Mg$; 0,2 н. CH_3COOH-0,2 н. $(CH_3COO)_2Ca$; 0,2 н. CH_3COOH-0,2 н. $(CH_3COO)_2Zn$. Степень понижения растворимости фосфатов почвы, обусловленная катионами, возрастает в последовательности Mg, Na < K < < Ca < Zn. Описанный ранее (Bondorff K. A., Tidsskr. planteavl, 1950, **53**, 336) метод определения P_2O_5 в почве, основанный на применении H_2SO_4, сравнен с методом, основанным на использовании буферного р-ра 0,2 н. CH_3COOH-0,2 н. $(CH_3COO)_2Ca$; при употреблении различных образцов почв простой взаимозависимости между результатами обоих методов не обнаружено. При анализе образцов почв, разделенных по группам на основании кол-ва внесенного суперфосфата, установлена линейная зависимость между результатами обоих вышеуказанных методов. Т. Л.

54798. Определение мышьяка в минеральных водах. Крапивина С. С. В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР. М., Медгиз, 1955, 189—193

Колориметрический способ определения As в пресных водах (Адамович В. И., Рыбникова А. И., Завод. лаборатория, 1947, № 4, 487) пригоден и для минер. вод. Используемый в качестве восстановителя NaH_2PO_2 может быть заменен $SnCl_2$. Способ применим при 0,01—60 *мг/л* As. В присутствии Fe мышьяк выпадает в осадок при окислении пробы на воздухе, поэтому пробы следует отбирать и хранить без доступа воздуха или же вести анализ на месте. Б. З.

54799. **Колориметрическое определение перекисей при помощи солей четырехвалентного титана. I. Определение перекиси водорода. Я н и ч е к, П о к о р н ы й** (Kolorimetrické stanovení peroxydů solemi titaničitými. I. Stanovení peroxydu vodíku. J a n í č e k G u s t a v, P o k o r n ý J a n), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1315—1317 (чеш.)

Изучалось влияние некоторых катионов и анионов на интенсивность и стабильность окраски комплекса (А), образующегося при определении H_2O_2 при помощи р-ра 40 *г* $TiCl_4$ в 1000 *мл* конц. HCl. 4 *мл* указанного р-ра и 10 *мл* исследуемого р-ра H_2O_2 доводят водой до 100 *мл*, колориметрируют (кювета 10 *мм*, фильтр BG7, λ 480 *мμ* или фильтр OB 1, λ 450 *мμ*). Контроль конц-ии путем иодометрич. титрования. Закон Ламберта — Бера соблюдается в пределах конц-ий 0,2—400 *мг л*/H_2O_2. Интенсивность окраски, максим. при молярном соотношении $TiCl_4$: H_2O_2 = 4 : 1, не зависит от конц-ии HCl в пределах 1,5—10% и от O_2 воздуха, постоянна в течение 36 час. Определению не мешает 20-кратный избыток Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn, Mn и Mg (но избыток, больше 10-кратного, снижает интенсивность окраски), а также наличие NO_3^-, ClO_3^-, JO_3^- и $S_2O_3^{2-}$. Наличие Ni (5-кратный избыток) и BrO_3^- снижает интенсивность и стабильность окраски. Определению мешают пербораты (цветная р-ция) и PO_4^{3-} при конц-ии $> 5 \cdot 10^{-3}$ *M*. Найдена (Bendig M., Hirschmüller H., Z. analyt. Chem. 1940, **120**, 385) константа диссоциации комплекса А, равная $(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$. Karel Kámen

54800. **Определение растворенного кислорода в воде, содержащей восстанавливающие вещества. Д е й в и с, Р е д ф е р н, Р е м е р** (The determination of dissolved oxygen in water containing reducing substances. D a v i e s I., R e d f e a r n M. N., R e m e r D. E. Y.), Analyst, 1956, **81**, № 959, 113—116 (англ.)

Для удаления в-в, мешающих определению растворенного в воде O_2 по методу Винклера, предложено пользоваться системой из двух ионообменивающих колонок. Для окисления Fe^{2+} и SO_3^{2-} в разб. р-рах, а также Cu^+ применена колонка амберлита IRA-400 (в OH-форме) диам. 2,5 и высотой 15 *см*, переведенная в MnO_4-форму вымачиванием в 2%-ном р-ре $KMnO_4$ и промытая водой. Вытекающий р-р пропускают через колонку для деминерализации со смешанным слоем, приготовленную из деацидита FF и цеокарба 225, диам. 4 и высотой 60 *см*. Присутствие S^{2-} мешает, так как последний может окисляться ионообменивающей смолой в MnO_4-форме до свободной S, не адсорбируемой колонкой со смешанным слоем и мешающей определению O_2 по методу Винклера. Т. Л.

54801. **Электрохимическое определение кислорода в воде. Ч е р в е н к а** (Elektrochemické stanovení kysliku ve vodách. C e r v e n k a R.), Voda, 1956, **35**, № 1, 30—31 (чеш.)

Дано предварительное сообщение о методе определения O_2 в воде. К исследуемой пробе добавляют насыщ. р-р KCl и замеряют силу тока между помещенными в р-р капельным Hg-катодом и анодом из металлич. Zn в 1 *M* $ZnSO_4$. Параллельно микроамперметру включают конденсатор емк. 2000 *μф*. Линейная зависимость между силой тока и кол-вом O_2 соблюдается вплоть до насыщения р-ра O_2. Fe не мешает. Т. А.

54802. **Гетерометрическое микроопределение серной кислоты в виде сульфата бария. Б о б т е л ь с к и й, Э й з е н ш т а д т е р** (The heterometric microdetermination of sulfuric acid as barium sulfate. A general study. B o b t e l s k y M., E i s e n s t a d t e r J.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 2, 186—193 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучено влияние среды на осаждение $BaSO_4$ в отсутствие и в присутствии к-ты различных конц-ий. Количественно изучено соосаждение, наблюдающееся в присутствии различных конц-ий H_3PO_4 и HNO_3, а также в присутствии различных кол-в ионов Fe(3+), Cr(3+) или K^+. Разработан быстрый микрометод определения SO_4^{2-}. 5 *мл* водн. р-ра, содержащего несколько миллиграмм H_2SO_4 или сульфата и 1 *мл* 2 н. HCl, смешивают с 5 *мл* спирта. Р-р титруют гетерометрически 0,01—0,02 *M* р-ром $Ba(NO_3)_2$ в 50%-ном спирте. Продолжительность определения — 10 мин. Ошибка 0—3%. В. С.

54803. **Быстрое количественное определение серы в чугуне фотоколориметрическим способом. Ч у х а н д у, Д е в а л ь д** (Dozarea rapidă a sulfului în fonte pe cale fotocolorimetrică. C i u h a n d u G h e o r g h e, D e w a l d A d a l b e r t), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 293—300 (рум.; рез. русс., франц.)

Анализируемый чугун измельчают пневматич. молотком и просеивают через сито с 10 000 отверстий на 1 *см*². 1 *г* измельченного чугуна обрабатывают 10 *мл* конц. HCl, а выделяющийся газ пропускают через р-р 4 *мг* диметил-*n*-фенилендиамина в 10 *мл* 0,6 н. HCl; к р-ру прибавляют $FeCl_3$, разбавляют 0,6 н. HCl до 100 *мл* и фотоколориметрируют. Кол-во S находят по калибровочной кривой, построенной по образцам чугуна с известным содержанием S. В. С.

54804. **Капельные пробы для открытия и дифференциации тиосульфата и формальдегидсульфоксилата натрия (ронгалита). Ф е й г е л ь, К о с т а - Н е т у** (Spot tests for detection and differentiation of hyposulfite and sodium formaldehyde sulfoxylate (rongalite) F e i g l F., C o s t a N e t o Cl.), Chemist-Analyst, 1955, **44**, № 4, 91, 93—94 (англ.)

Для открытия ронгалита (I) пробу, содержащую $\leqslant 1$ *мг* I, помещают в микропробирку; закрывают ее фильтровальной бумагой, смоченной р-ром $Pb(CH_3COO)_2$, и нагревают при 200—250°. В присутствии I через 1—2 мин. бумага приобретает коричневую или черную окраску благодаря выделению H_2S при разложении I. Для открытия $Na_2S_2O_3$ к такой же пробе добавляют 1 каплю формалина, упаривают в микропробирке досуха и проводят описанную выше процедуру. Коричневая или черная окраска фильтровальной бумаги указывает на присутствие $Na_2S_2O_3$, так как при упаривании $Na_2S_2O_3$ с р-ром CH_2O образуется I. Б. З.

54805. **Разделение и фотометрическое определение небольших количеств селена и теллура при помощи тиомочевины. Й и л е к, В р ж е ш т я л, Г а в и р ж** (Dělení a fotometrické stanovení malých množství selenu a telluru thiomočovinou. J i l e k A., V ř e š t á l J., H a v í ř J.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 2, 110—115 (чеш.; рез. русс., нем.)

Селен осаждают тиомочевиной при нагревании, осадок отцентрифугируют, желтый р-р тиомочевинного комплекса Te колориметрируют непосредственно или после его восстановления при помощи $SnCl_2$. Осадок Se растворяют в р-ре Br_2 в HCl и после восстановления определяют фотометрич. способом. Метод пригоден для разделения и определения 0,2—2 *мг* Se и Te. В. С.

54806. Пламеннофотометрическое определение хлорида в морской воде. Хонма (Flame photometric determination of chloride in sea water. Honma Minoru), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1656—1659 (англ.)

Пламеннофотометрический метод определения Cl^-, представляющий собой модификацию качеств. метода Бейльштейна, основан на измерении интенсивности свечения системы полос *D* полосатого спектра CuCl, которая расположена в синей области спектра; максимум—при 437 *мμ*. Измерения производят с помощью спектрофотометра Бекмана, модель DU с кислородо-водородной горелкой. CuCl образуется в пламени горелки за счет восстановления добавленной в морскую воду Cu (в форме $Cu(NO_3)_2$) в пламени H_2. Применение C_2H_2 или другого пламени, питаемого C-содержащим топливом, невозможно вследствие образования сильно излучающих систем полос CH и C_2 при 438 *мμ*. O_2 подают в горелку под давл. 0,92 *ат*, H_2— под давлением 25 *мм* вод. ст. Применение столь низкого давления H_2 вызвано необходимостью получения низкотемпературного пламени для уменьшения фона свечения от полос CuO и CuH, образующихся одновременно с CuCl. Так как при низком давлении H_2 колебания его даже в 1,5 *мм* вод. ст. вызывают значительную погрешность в отсчетах на фотометре, то измерения для каждого образца производят между измерениями для двух эталонов. Метод пригоден для области конц-ий 0,02—0,5 *M*. Погрешность определений 1,3%. Определению мешают SO_4^{2-}, Br^- и J^-, но конц-ии Br^- и J^- в морской воде ниже предельной чувствительности метода (0,02 *M*). А. Г.

54807. Определение количества фтора в воде. Кобаяси (水の中のフッ素を測ろう. 小林重喜), 科學の實驗, Кагаку-но дзиккэн, Sci Through Experim, 1954, 5, № 4, 30—33 (япон.)

54808. О микроаппаратуре для открытия фтористого водорода. Реккендорфер (Über eine Mikroapparatur zum Nachweis von Fluorwasserstoffsäure. Reckendorfer Paul), Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 1008—1011 (нем.; рез. англ., франц.)

Прибор Файгля и Крумгольца видоизменен для улавливания малых кол-в газа в висячей капле любого размера. Стеклянную колбу закрывают пришлифованной насадкой; в верхней части колбы располагается стеклянная полусфера, являющаяся нижней частью насадки. В верхней части полусферы, по диаметру, сделаны 2 капиллярных канала, соединенных внутри шлифа с капиллярным каналом крана, являющегося верхней частью насадки. На верхний конец крана надевают резиновую трубку, служащую для засасывания жидкости. Пробу смешивают с кварцевым песком, смачивают в колбе 1—2 каплями конц. H_2SO_4 и закрывают колбу насадкой с заполненным водой капилляром. При умеренном давлении на резиновую трубку на полусфере образуется капля воды. Колбу нагревают 1 мин., снимают с горелки и выдерживают 3—5 мин. Висячую каплю, насыщ. SiF_4, смывают в микротигель, добавляют 1—2 капли р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ в HNO_3, нагревают, охлаждают, добавляют 1 каплю р-ра бензидина в CH_3COOH и несколько капель насыщ. р-ра CH_3COONa. Голубая окраска указывает на присутствие SiO_2, а следовательно, и F^-. Описанная конструкция прибора дает возможность получить вторую висячую каплю (в случае падения первой) без взвешивания второй пробы. А. Р.

54809. Определение газов в черной металлургии. Амуаньон (Le dosage des gaz en sidérurgie. Amoignon Jacques), Vide, 1954, **9**, № 49, 1462—1469 (франц.; рез. англ.)

Обсуждены различные типы приборов, применяемых для извлечения O_2, H_2 и N_2 из стали методом вакуум-плавки и экстракции в вакууме при низких т-рах и различные газоанализаторы. Т. Л.

54810. Определение кислорода, водорода и азота в чугуне. Бак, Досон, Смит (Determination of oxygen, hydrogen and nitrogen in cast iron. Bach B. B., Dawson J. W., Smith L. W. L.), J. Iron and Steel Inst., 1954, **176**, № 3, 257—263 (англ.)

Для определения O, H и N в чугуне методом вакуум-плавки использована ВЧ-печь с индукционным нагревом (Sloman H. A., Iron and Steel Inst., 1939, Spec. Rep. № 25, 43—62), несколько видоизмененная для получения более точных результатов и удобства работы (приведена схема). Для анализа газовой смеси применен усовершенствованный газоанализатор Амблера (приведена схема). Газ сжимают до определенного объема, замеряют давление; CO поглощают аммиачным р-ром CuCl (РЖХим, 1954, 39362), аппарат промывают водой, затем 1%-ной HNO_3 и вновь измеряют давление. Затем газ смешивают с примерно равным объемом O_2, измеряют давление и H_2 сжигают на Pt-спирали, содержащей 10% Rh. N_2 определяют по разности. O_2, CO_2 и CH_4 не определяют, так как они обычно присутствуют в незначительных кол-вах. Описаны формы для отбора проб чугуна различных типов. Т. Л.

54811. Контроль экспозиции при спектральном анализе алюминиевых сплавов. Милс, Хермон (A note on the control of light emission in the spectrographic analysis of aluminium alloys. Mills E. C., Hermon S. E.), Metallurgia, 1955, **52**, № 312, 212 (англ.)

Для изучения источников ошибок при спектральном анализе сделана попытка контроля экспозиции по полному кол-ву света, испускаемому разрядом. Для этого использован вакуумный фотоэлемент, на который посредством кварцевой линзы фокусировался аналитич. промежуток. Фотоэлемент заряжал конденсатор, соединенный с электронным реле. По накоплении определенного заряда на конденсаторе действовало реле, выключая источник света. Проверка воспроизводимости проводилась на спец. алюминиевом сплаве (состав в %: Cu 2,29, Ni 1,08; Fe —1,09, Mg 1,52; Si 0,81; Ti 0,06; Mn 0,036) для трех различных искровых генераторов: Хильгера, Фейсснера, Уолша. Несмотря на то, что воспроизводимость почернения линии Al улучшилась приблизительно вдвое по сравнению с обычным временным методом контроля, воспроизводимость для определяемых элементов увеличилась лишь на 10—20%. Это подтверждает предположение о том, что бóльшая часть ошибок при спектральном анализе обусловлена другими факторами. Б. Л.

54812. Бесстружковый анализ цветных сплавов. Захарова Н. С., Технолог. трансп. машиностроения, 1956, № 1, 38—40

При анализе Al-сплава АС 2 на поверхность эталона и образца наносят 4—5%-ный р-р NaOH, р-р переносят в тигли, обрабатывают его 20%-ным р-ром NaOH, нейтрализуют H_2SO_4 и определяют Si колориметрически в форме кремнемолибденового комплекса; Fe^{3+} определяют в форме окрашенного соединения с сульфосалициловой к-той (I) в среде ацетатного буферного р-ра,—Cu^{2+}—форме роданидного комплекса после маскировки Fe^{3+} метафосфорной к-той. При анализе Al-Fe-бронзы Бр. АЖ 9-2 на поверхность образца и эталона наносят разб. HNO_3 (1 : 1), к р-ру в пробирке добавляют почти до насыщения NH_4Cl и обрабатывают NH_4OH, насыщ. NH_4Cl. Осадок $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ обрабатывают 20%-ным р-ром NaOH, и определяют Al в слабо подщелоченном фильтрате после добавления CH_3COOH (1 : 1) и алюминона колориметрически. Fe^{3+} в отдельной порции азотнокислого р-ра определяют в форме окрашенного соединения с I (при pH 8,7—

12); Cu^{2+} (образовавшую с I комплекс зеленого цвета) восстанавливают после добавления I насыщ. р-ром $Na_2S_2O_3$ до Cu(1+), не мешающей определению Fe. Результаты определения указанных элементов в цветных сплавах бесстружковым колориметрич. и объемно-аналитическим методами совпадают. Т. Л.

54813. **Спектральный анализ ферромарганца на углерод, кремний и фосфор. Шаевич А. Б., Скоблина Н. М.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 2, 195—196

Лаборатория стандартных образцов при Уральском ин-те черных металлов выпускает в виде порошка XIII комплект эталонов для спектрального анализа ферромарганца марок: MnO, Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, ФМ1, ФМ2. При анализе с помощью этих эталонов проба измельчается до 40 меш и смешивается, как и эталоны, с порошком Fe в отношении 1 : 1. 1 *г* смеси прессуется в таблетку диам. 7 *мм* при давлении 3 *т/см*². Углерод определяют на среднем спектрографе с генератором искры ИГ-2, включенным по сложной схеме ($L = 0$) с медным контрэлектродом. Применены спектральные пластинки тип III, время обыскривания 10 сек. Аналитич. линии: C 2296,9 — Mn 2305,0 или C 2296,9 — Mn 2308,2 А. Квадратичная ошибка при 3-кратной съемке спектров в интервале 0,4—7% C равна ~ 2%. Кремний определяют с угольным контрэлектродом при $L = 0{,}15$ *мгн* без обыскривания, по линиям Si 2516,1— Fe 2518,1 А. Ошибка при конц-иях 0,1—3% около 3%. Фосфор определяют при помощи дугового разряда переменного тока при 14 *а*, дуговой промежуток 3 *мм*, контрэлектрод из угля. Аналитич. линии: P 2149,1 — Fe 2151,1 А, ошибка ~ 4%. Графики в координатах $\Delta S - \lg C$ имеют незначительный изгиб, так как фон не учитывается. Г. К.

54814. **Объемный анализ некоторых бинарных сплавов палладия. Аткинсон, Рода, Ломелл** (The volumetric assay of some binary alloys of palladium. Atkinson R. H., Rhoda R. N., Lomell R. G.), Analyst, 1955, 80, № 956, 838—839 (англ.)

Объемный метод определения Pd, основанный на титровании $PdCl_2$ р-ром KJ до полного осаждения PdJ_2 (РЖХим, 1955, 11897), применен для анализа бинарных сплавов Pd с Pt, Rh, Ir, Ag, Au, Cu, Sn, Mo, W и Ni. Навеску сплава ~ 0,15 *г* растворяют в смеси 3 *мл* конц. HCl, 3 *мл* воды и 0,6 *мл* конц. HNO_3. Р-р выпаривают почти досуха, остаток растворяют в 6 *мл* HCl (1 : 1), разбавляют ~ 1 н. HCl и водой до 100 *мл*. К аликвотной порции 10 *мл* прибавляют 5 *мл* конц. HCl и 15 *мл* 20%-ного р-ра $FeSO_4$ и титруют 0,01 н. KJ. При анализе Pd-Ag-сплавов к р-ру перед разбавлением до 100 *мл* прибавляют 40 *мл* конц. HCl для удержания AgCl в р-ре. Р-ром KJ титруется Pd + Ag. Другую аликвотную порцию обрабатывают 6 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,9), кипятят, разбавляют 20 *мл* воды и после охлаждения титруют р-ром KJ (титруется Ag). Проверка весовым методом, основанным на осаждении Pd в форме диметилглиоксимата, подтвердила применимость описанного метода для всех сплавов, за исключением содержащих W. Описанный метод значительно быстрее весового. При анализе сплавов, легко растворяющихся в царской водке, для растворения можно пользоваться миним. кол-вом последней. Т. Л.

54815. **Определение примесей в магниевых сплавах спектральным методом с помощью фульгуратора. Кочиш** (Magnézium-ötvözetek szennyezéseinek színképelemzö meghatározása oldatból fulgurator segítségével. Kotsis Tivadarné), Kohász. lapok, 1954, 9, № 6, 278—281 (венг.)

54816. **Скоростные методы анализа железа и стали. Способ определения количества титана в железе и стали.** (鐵鋼迅速分析方法．鐵および鋼中のチタン定量方法.第2法．リン酸鹽分離＝アマルガム溶量法），鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, 40, № 6, 658—659 (япон.)

54817. **Точность количественного спектрального анализа железа и стали. Хосода, Оно** (分光分析に於ける測定誤差に就いて. 細田薫，小野益男），鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, 40, № 3, 394—396 (япон.)

54818. **Быстрое определение основности шлаков мартеновской печи путем измерения pH. Яцука** (pH 測定と滴定による高爐滓鹽基度の迅速推定 I. 八塚健夫），鐵と鋼，Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1954, 40, № 3, 383—385 (япон.)

54819. **Методы исследования урановых минералов, применяемые французским комиссариатом по атомной энергии в Шатильоне. Рипа** (Ensayes de minerales de uranio empleados en el centro de Chatillon del comisariato de energia atomica frances. Ripa Rodolfo), Scientia (Valparaiso), 1955, 22, № 1, 20—27 (исп.)

Описаны методы минералогич., физ.-хим. и радиографич. исследований U-минералов, принятые французским центром по атомной энергии в Шатильоне. Приведены результаты исследования 5 образцов чилийских минералов из провинции Атакама, содержащих 0,0025—0,6% U. Б. А.

54820. **Спектральное изучение элементов, присутствующих в следовых количествах и их применение для поисков минералов. Нарасинга-Рао, Махадеван** (Spectrochemical studies of trace elements and their application to mineral prospecting. Narasinga Rao A., Mahadevan C.), Bull. Nat. Inst. Sci., India, 1955, № 5, 1—3 (англ.)

Обзор методов спектрального определения следовых кол-в элементов в минералах. Библ. 7 назв. Ф. Л.

54821. **О методе рационального анализа минеральной составной части бурого угля. Хризман И. А.,** Ж. аналит. химии, 1955, 10, № 6, 373—377

Описаны методы озоления бурого угля и определения хим. состава золы, приготовление водн. вытяжки из угля и определение CaO, MgO, SO_3, Cl и суммы щел. элементов, приготовление солянокислой вытяжки из угля для определения SiO, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO и методика пересчета данных рационального анализа минеральной составной части угля. В. С.

54822. **Анализ фосфоритов с применением сульфоугля. Тимофеева О. А.,** Изв. Молдавск. фил. АН СССР, 1955, № 4 (24), 95—100 (рез. молд.)

Сульфоуголь вымачивают 10—12 час. в воде, вносят слоем в 30 *см* в трубку (диам. 18 *мм*), промывают разб. HCl (1 : 4) с т-рой 70—80° и водой до нейтр. р-ции. 25 *мл* анализируемого р-ра разбавляют до 100 *мл* (pH 1,5—1,8) и пропускают через колонку (К); первые 20 *мл* вытекающего р-ра (ВР) возвращают в К. Затем К промывают водой до отрицательной р-ции на PO_4^{3-} (с $(NH_4)_2MoO_4$); ВР (200—300 *мл*) упаривают до 50—70 *мл*. Ионы Fe, Ca, Al и Mg полностью адсорбируются сульфоуглем; вымывают разб. HCl (1 : 4) с т-рой 70—80° (объем ВР 400—600 *мл*) и определяют обычными способами. PO_4^{3-} осаждают р-ром $(NH_4)_2MoO_4$ и заканчивают определение весовым или объемным методом. Образец фосфорита для разложения сплавляют с Na_2CO_3 и растворяют плав в конц. HCl; SiO_2 отделяют методом с желатиной. Т. Л.

54823. **Анализ препаратов для фосфатации, применяемой для защиты стальных поверхностей. Буш, Хигс, Бокс** (The analysis of phosphating preparations used for the protection of steel surfaces. Bush G. H., Higgs D. G., Box F. W.), Analyst, 1955, 80, № 957, 885—896 (англ.)

При анализе твердых препаратов их растворяют в разб. HNO_3 (1 : 3); жидкие концентраты разбавляют

и употребляют соответствующие аликвотные порции. В твердых препаратах, кроме Ca, Cl^-, Cu, Ni и SO_4^{2-}, определяют в-ва, нерастворимые в 30%-ной HCl, Fe (2+) (титрованием р-ром $K_2Cr_2O_7$ с Ba-солью дифениламиносульфокислоты в качестве индикатора) и нитрогуанидин (спектрофотометрированием при 262 *мμ* вытяжки, полученной кипячением с водой). Zn в препаратах на основе фосфата Zn в отсутствие Ni^{2+} определяют титрованием р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ после удаления HNO_3 выпариванием с H_2SO_4. В присутствии Ni^{2+} Zn определяют осаждением в форме фосфата, осадок растворяют в разб. H_2SO_4 и титруют $K_4[Fe(CN)_6]$. Mn в препаратах на основе фосфата Mn определяют после окисления висмутатом титрованием р-рами соли Мора и $KMnO_4$. Cu и Mn можно определять спектрофотометрич. методами (в форме диэтилдитиокарбамата и $KMnO_4$). Т. Л.

54824. **О получении олеиновой кислоты — реактива для определения жесткости воды. Михайлов Г. И., Левина Р. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, № 21, 90—92

Метод получения очищ. олеиновой к-ты (I) из вырабатываемого в СССР абрикосового (персикового) косточкового масла основан на омылении эмульгированных жирных к-т добавляемым по порциям 33%-ным р-ром NaOH (продолжительность омыления 5—6 час.), расслаивании эмульсии 25%-ным р-ром H_2SO_4, отделении жирнокислотного слоя и промывании эмульгированных жирных к-т водой. Выход жирных к-т 93—95%. I получают перегонкой при 13—15 *мм* рт. ст. с отбором фракции 230—235°. Выход I 80—85%. Относительно высокое иодное число полученной I (106,3) указывает на присутствие небольшого кол-ва пальмитиновой к-ты. Жирные к-ты, выделенные из абрикосового масла Одесского и Армавирского з-дов, имеют близкие константы. Полученная I применима для определения жесткости воды олеатным методом по ТУ МХП СССР № 2501—51. Т. Л.

54825. **Метод непрерывного анализа основности хромового дубильного раствора. Цзян Хуй-чан** (鉻鞣液鹽基度連續分析法. 蔣匯昌), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 5, 223 (кит.)

54826. **Определение выхода по току в хлорной ванне с диафрагмой с помощью газового анализа. Кирхер, Энгл, Риттер, Бартлет** (Determination of current efficiency of diaphragm alkali-chlorine cells by gas analysis. Kircher M. S., Engle H. R., Ritter B. H., Bartlett A. H.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 6, 336 (англ.) См. РЖХим, 1955, 26767.

54827. **Анализ питьевой воды. Морита** (飲料水をしらべる. 森田良美), 科學の實驗, Кагаку-но дзиккэн, 1954, 5, № 2, 16—19 (япон.)

54828. **Способ анализа газа с применением термоэлементов. Сиота** (サーミエレメントを利用にたガス分析法. 塩田信雄), 金屬, Киндзоку, Metals 1954, **24**, № 8,621—623 (япон.)

54829. **Анализ газов методом теплопроводности. Мак-Доналд, Коб** (Gas analysis by thermal conductivity. McDonald Fred S., Kobe Kenneth A.), Oil and Gas J., 1954, **52**, № 47, 98, 101—103 (англ.)

54830 П. **Микроаналитическое определение кальция. Янагидзава** (カルシウムの微量測定法. 柳澤文正), [住友化學工業株式會, Сумитомо кагаку когё]. Япон. пат. 400, 29.01.53

Применяется сильнощел. р-р галогензамещенной феноллазодиоксинафталиндисульфокислоты; так как определение производится по изменению цвета исследуемой жидкости при помощи колориметра, то определение проводится точно и в короткое время. А. Б.

См. также: Полярография 16078Бх, 16079Бх. Технич. анализы 56598, 56599, 55424. Анализ почв 54245. Др. вопр. 16072Бх.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

54831. **К вопросу об открытии органических соединений. Розенталер** (Beitrage zum Nachweis organischer Verbindungen. Rosenthaler L.), Phram. acta helv., 1956, **31**, № 1, 52—56 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Описаны цветные р-ции между органич. соединениями, в которых присутствуют спиртовые группы OH, и диазотированной *п*-толуолсульфокислотой и диазотированной арсаниловой к-той, а также цветные р-ции между ненасыщ. соединениями и *п*-диазобензолсульфокислотой и *п*-фенилгидразинсульфокислотой в щел. р-ре. Полученные результаты сведены в таблицы. Т. Л.

54832. **Успехи в органическом анализе. Уэст** (Developments in organic analysis. West T. S.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1905, 165—170 (англ.)

Обзор. Библ. 59 назв. В. С.

54833. **Быстрый микроанализ сожжением. Инграм** (The rapid micro-combustion procedure. Ingram G.), Chemistry and Industry, 1956, № 5, 103—107 (англ.)

Обзор усовершенствованных микрометодов определения C, H, N, S и галоидов путем сожжения навески органич. в-ва. Библ. 15 назв. Л. Х.

54834. **Об определении органического углерода в почве по методу Тюрина. Кавада** (Tiurin 法による土壌有機炭素の定量について. 河田弘), 日本林學會誌, Нихон ринтаккайси, J. Japan. Forest. Soc., 1955, **37**, № 7, 270—275 (япон.; рез. англ.)

Определение с титрованием по методу Тюрина быстро, точно и дает приблизительно те же данные, что и метод сожжения, но степень извлечения непостоянна ввиду различия в форме и составе органич. в-ва в почве. Индивидуальные и эксперим. ошибки невелики. Для достижения более точных результатов исследовали влияние т-ры и времени нагрева. Приведены температурные кривые р-ра для сожжения при различной т-ре масляной бани (жидкий парафин); эти кривые весьма сходны и не зависят от различия в кол-ве и типе почвы. Степень извлечения возрастает с повышением т-ры. Хорошие результаты получены при обработке в течение 8 мин. при 190—195°; для серийных анализов эти условия непригодны, так как при высокой т-ре масло дымит, и рекомендуется вести обработку в течение 10 мин. при 175—180°. Почву, содержащую 15—20 *мг* органич. C, обрабатывают 10 *мл* 1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ и затем 10 *мл* конц. H_2SO_4. Колбу закрывают воронкой и помещают в масляную баню. Содержимое колбы выливают в 200 *мл* воды, содержащей 10 *мл* H_3PO_4 (1 : 1), и титруют 0,2 н. р-ром соли Мора с индикатором дифениламином. Параллельно ведут контрольный опыт. Результаты анализов различных лесных почв доказывают точность мокрого метода сожжения; эксперим. погрешности невелики. В. К.

54835. **Определение галоидов в органических соединениях. Квист, Хольмстрем** (Om bestämming av halogen i organiska föreningar. Qvist Walter, Holmström Torolf), Suomen kemistis. tiedonantoja, 1955, **64**, № 3-4, 68—72 (швед.; рез. англ.)

Метод Степанова для определения галоидов в органич. соединениях (ОС) модифицирован путем восстановления ОС металлич. Na в присутствии $C_5H_{11}OH$. При проверке метода на 30 различных ОС получены удо-

влетворительные результаты. Отмечено, что при восстановлении некоторых галоидсодержащих динитросоединений образуются темные р-ры, что исключает титрование по Фольгарду. В таких случаях определения заканчивают весовым путем. Б. Т.

54836. **Микроопределение галоидов в фармацевтических препаратах.** **Симон** (Microdétermination des halogènes dans les spécialités pharmaceutiques. Simon S.). J. pharmac. Belgique, 1955, **10**, № 9—10, 292—299 (франц.; рез. флам.)

Для анализа фармацевтич. препаратов применяют метод сожжения в Ni-бомбе. При навеске ⩽ 75 *мг* употребляют бомбу Парра с Al-прокладкой; взрывчатая смесь Na_2O_2 + сахар + KNO_3; продолжительность нагрева на микропламени 7—8 мин. При навеске ⩽ ⩽500 *мг* употребляют бомбу Вурцшмитта с резиновой прокладкой, взрывчатая смесь Na_2O_2 + этиленгликоль; продолжительность нагрева на микропламени 1 мин. Применению классич. потенциометрич. титрования мешает высокая конц-ия солей; для определения Cl^- употребляют р-ры $AgNO_3$ с конц-ией 0,02 или 0,04 н. или пользуются компенсационным методом. Для предотвращения образования BrO_3^- р-р из бомбы охлаждают до нейтр-ции; JO_3^- восстанавливают до J^- с помощью N_2H_4. Потенциометрич. титрование применяют также для определения суммы галогенидов или при примерно равных кол-вах галогенидов в смеси. Для определения Br + J применяют иодометрич. метод. Р-р из бомбы кипятят 5 мин., нейтрализуют H_2SO_4, забуферивают смесью $NaOH$-Na_2HPO_4, добавляют NaClO и кипятят ~ 8 мин. Добавляют HCOONa (удаляется Cl_2), подкисляют и определяют иодометрически BrO_3^- и JO_3^-. 1 атом Br вызывает освобождение 6 атомов J; 1 *мл* 0,02 н. $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 0,26 *мг* Br или 0,42 *мг* J. Относительная погрешность < 2%. Для определения J^- применяют окисление Br_2 в среде CH_3COONa-CH_3COOH. Р-р из бомбы кипятят 5 мин., добавляют 2 капли HCOOH, охлаждают, подкисляют CH_3COOH, добавляют Br_2; избыток Br_2 удаляют действием HCOOH и определяют JO_3^-. Продолжительность определения Cl 35 мин., трех галогенидов 50 мин. Т. Л.

54837. **Замечания к определению общего органически связанного фосфора в почвах.** **Сондерс, Вильямс** (Observations on the determination of total organic phosphorus in soils. Saunders W. M. H., Williams E. G.), J. Soil Sci., 1955, **6**, № 2, 254—267 (англ.)

Органически связанный P (ОСФ) в почвах (П) определяют следующими методами. 1. По разности между неорганич. P (НФ), извлеченным 0,2 н. H_2SO_4 из прокаленной (1 час. при 550°) и непрокаленной П. При колориметрич. определении НФ в вытяжке (В) применяют 4 *мл* 2,5%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ в 10 н. H_2SO_4 и 0,8 *мл* свежеприготовленного 1%-ного р-ра $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10%-ной HCl; разбавляют до 100 *мл*; колориметрируют через 30 мин. 2. По разности между общим P (ОФ), присутствующим в кислотно-аммиачной В, и НФ, присутствующим в В, из которой удалены органич. в-ва. 1 *г* П экстрагируют 20 *мл* 0,1 н. HCl, фильтруют (общий объем В 100 *мл*) и фильтр с осадком встряхивают с 0,5 н. NH_4OH (общий объем В 400 *мл*). К В после выдержки при 90° добавляют 5 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и фильтруют. Смешивают аликвотные порции кислой и щел. В и для определения ОФ выпаривают досуха с 1 *мл* 10%-ного р-ра $Mg(NO_3)_2$; прокаливают, нагревают 1 час с 0,5 н. HCl, фильтруют, доводят pH фильтрата до 3 и колориметрируют, как указано выше. Для определения НФ в другой части В удаляют органич. в-во (α-гумус), подкисляя до pH 3, нагревают и фильтруют; в фильтрате определяют P колориметрически. 3. По разности между ОФ в кислотно-щел. В и НФ, содержащимся в В, из которой удалена органич. часть. 0,5 *г* П обрабатывают 25 *мл* 0,1 н. HCl и выщелачивают горячей к-той до объема В 100 *мл*. Фильтр с почвой обрабатывают 200 *мл* 0,1 н. NaOH, добавляют 1 *г* NaCl, центрифугируют, к прозрачному р-ру добавляют равный объем 0,1 н. NaOH, центрифугируют и определяют ОФ и НФ в смешанных В, как было описано выше. Наилучшим методом определения ОСФ является первый метод. 2-й метод дает наиболее заниженные результаты. Э. Н.

54838. **Восстановление нитрогрупп в органических веществах до сожжения их по методу Кьельдаля.** **Белчер, Бхатти** (The reduction of nitro groups in organic compounds before digestion by Kjeldahl's method. Belcher R., Bhatty M. K.), Analyst, 1956, **81**, № 959, 124—125 (англ.)

Для восстановления групп NO_2 в органич. в-вах предложены соли Ti(3+) и Cr(2+). Наиболее эффективны соли Cr(2+). 4—5 *мг* нитросоединения растворяют в 1 *мл* H_2SO_4 в колбе Кьельдаля, добавляют небольшой кусочек твердой CO_2 для вытеснения воздуха и вливают 2—2,5 *мл* р-ра $CrCl_2$ (15 *г* $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 100 *мл* 2,5 н. H_2SO_4, добавляют Hg, содержащую ~ 2% Zn, и петр. эфир (высота слоя ~ 5 *см*); периодически встряхивают 30 мин., окраска р-ра должна быть голубой) при перемешивании. Избыток воды удаляют кипячением, добавляют 0,5 *г* K_2SO_4 и 0,075 *г* $HgSO_4$ и производят обычным способом сожжение и отгонку NH_3 с паром. Контрольный опыт ведут с 5 *мг* сахарозы. Опытами с *м*-динитробензолом, *п*-нитроанилином и азобензолом установлено хорошее совпадение результатов определения N с теорией. Т. Л.

54839. **Определение иодного числа фосфолипидов.** **Ли, Родс** (Determination of the iodine value of phospholipids. Lea C. H., Rhodes D. N.), Analyst, 1954, **79**, № 938, 304—305 (англ.)

54840. **Определение метилольных групп в резолах.** **Вашта, Ульбрих** (Stanovení methylolových skupin v resolech. Vašta Miroslav, Ulbrich Vladimír), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1311—1314 (чеш.)

Для определения — CH_2OH-групп (I) в резолах применен метод Мартина (Analyt. Chem., 1951, **23**, 883), основанный на р-ции I с избытком фенола в присутствии *п*-толуолсульфокислоты. Образующуюся при р-ции воду определяют титрованием реакционной смеси «до остановки» при помощи реактива Фишера (791 *г* пиридина, 192 *г* SO_2, 801 *г* CH_3OH и 254 *г* J_2), учитывая кол-во воды, возникающее за счет конденсации имевшегося в резоле HCHO и имевшееся в пробе. Воспроизводимость ± 0,2%, погрешность от — 1,3 до —3%. Jiří Horáček.

54841. **Спектрофотометрическое определение метоксильной группы.** **Матерс, Про** (Spectrophotometric determination of methoxyl. Mathers A. P., Pro M. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1662—1664 (англ.)

Ускоренный и точный метод определения группы CH_3O основан на ее гидролитич. расщеплении до CH_3OH (I), окислении I до HCHO и колориметрич. определении продукта конденсации HCHO с хромотроповой к-той (II). Навеску образца 0,1 *г* смешивают с ~ 10 *мл* конц. H_2SO_4 (III), 5 мин. нагревают, охлаждают, разбавляют 75 *мл* воды, вторично охлаждают, отгоняют ~ 45 *мл* жидкости в приемник с 3 *мл* 95%-ного C_2H_5OH (IV) и разбавляют до 50 *мл*. К 1 *мл* полученного р-ра добавляют 2 *мл* $KMnO_4$ (V) (3 *г* V растворяют в 15 *мл* 85%-ного р-ра H_3PO_4, разбавляют до 100 *мл*) при охлаждении льдом. Через 30 мин. удаляют избыток V действием 0,2—0,3 *г* $NaHSO_3$, добавляют 1 *мл* р-ра

II (1 *г* II растворяют в 25 *мл* воды) и 15 *мл* III, нагревают 30 мин. (55—65°), разбавляют, охлаждают, обрабатывают 1 *мл* 5,5—6%-ного р-ра IV и 1 *мл* стандартного р-ра I (20 *г* растворяют в 100 *мл* 5,5-ного IV). Измеряют поглощение образца и стандартного р-ра I на спектрофотометре Бекмана при 570 *мμ* и одной и той же т-ре, применяя в качестве р-ра сравнения 5,5—6%-ной р-р IV. Микроопределение производят с ~ 1 *мг* в-ва (отгонку ведут на колонке с насадкой). Др. алкоксильные или алкимидные группы не мешают. Л. Ч.

54842. Метод определения карбоксильных групп в этилцеллюлозе. Ефремова О. Г., Косырева Н. К., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 552—554

Для определения карбоксильных групп в этилцеллюлозе (Э) последнюю предварительно обеззоливают для удаления химически связанных с группами COOH катионов металлов, затрудняющих р-цию обмена с *о*-нитрофенолятом Ba (I). Э обеззоливают трехкратным переосаждением из содержащих 0,2% HCl ацетоноводн. р-ров с последующим отмыванием Э водой до отрицательной р-ции на Cl^-. Для увеличения степени набухания Э применяют р-р I в смеси ацетон-вода (2 : 1) и посредством ультрафильтрации освобождают р-р от перешедших в него низкомолекулярных фракций. Поскольку I частично адсорбируется на Э, необходима тщательная промывка; промывные воды присоединяют к р-ру непрореагировавшего I. Ион Ba^{2+} связывает 2 группы COOH. Погрешность составляет ± 2%. Б. Т.

54843. Данные фазового рентгеноструктурного порошкового анализа стероидов. Беэр, Парсонс, Бейкер (X-ray diffraction powder data for the steroids. Beher William T., Parsons Jonathan, Baker Gizella D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1569—1573 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 12194) произведен фазовый рентгеноструктурный анализ образцов 39 стероидов (монохлорпроизводные, одно- и двухатомные спирты, моно- и дикетоны, моно-, ди-, три- и тетраоксимонокетоны, моно- и диоксидикетоны, диокситрикетоны и др.). Приведены диффракционные картины, таблицы межплоскостных расстояний и относительные интенсивности линий; последние оценены способом, разработанным Ханавальтом с сотрудниками (Hanawalt J. D. и др., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 1938, **10**, 457), улучшенным Клугом и Александером (Klug H. R., Alexander L. E. X-Ray Diffactions procedures, Wiley, New York, 1954, 365 p.) Е. Ф.

54844. Ускоренный метод обнаружения метилового спирта в различных объектах. Ходак А. С., Аптеч. дело, 1955, **4**, № 6, 36—38

Для определения CH_3OH (I) (≥ 0,2 *мл* в 100 *мл*) в различных объектах предложен ускоренный метод. Исследуемый материал помещают в колбу, заполняя ее на 2/3 (в отсутствие пенообразования) или на 1/2 ее объема; колбу нагревают на водяной или песчаной бане; в момент начала кипения ее содержимого к ней присоединяют сифонную пробирку (СП) с окислителем: 2%-ным р-ром $K_2Cr_2O_7$ в 25%-ном р-ре H_2SO_4 или 2%-ным р-ром $KMnO_4$ в 5%-ном р-ре H_2SO_4. Пары поступают в СП, окислитель восстанавливается I и меняет свою окраску. Затем к СП присоединяют пистончик (П) с одной из реакционных смесей: а) 2—3 крупинки морфина с 2—3 каплями конц. H_2SO_4; б) несколько крупинок кодеина с 2—3 каплями конц. H_2SO_4; в) несколько крупинок дионина с 2—3 каплями конц. H_2SO_4. При наличии следов I выделяется CH_2O, который поступает в П и дает характерную окраску; жидкость из СП отфильтровывают, к 2—3 *мл* бесцветного фильтрата приливают по стенкам такое же кол-во 0,5%-ного р-ра тиокола в конц. H_2SO_4. При наличии CH_2O появляется красно-фиолетовая окраска, переходящая в фиолетовую. При определении I в настойках и спиртных напитках 2—10 *мл* анализируемой жидкости разбавляют до 50—100 *мл*. При определении I в моче 100—200 *мл* подкисляют $H_2C_2O_4$ или винной к-той; при судебнохим. анализе трупного материала навеску 100—200 *г* измельчают, разбавляют мочой или водой и подкисляют вышеуказанными к-тами. Л. М.

54845. Капельная хроматография гидравлических минеральных масел с применением фуллеровой земли. Стринджер (Spot chromatography of hydraulic mineral oils using Fuller's earth. Stringer J. E. C.), Nature, 1955, **176**, № 4471, 81 (англ.)

Метод хроматографии на покрытых адсорбентом стеклянных пластинках (РЖХим, 1956, 10159) применяли с 1948 г. в лаборатории испытаний масел фирмы Виккерс-Армстронг; установлено, что порошкообразный силикагель вызывает потемнение некоторых из испытавшихся минер. масел; рекомендуется применение фуллеровой земли. Последнюю в форме шлама в трихлорэтилене наносят на стекло, сливают избыток шлама для получения тонкой пленки, которую сушат на воздухе. Оценку качества масел производят наблюдением флуоресценции колец (образующихся на адсорбенте при нанесении на него масла), в которых присутствуют различные компоненты масел, в УФ-свете за счет Hg-лампы с фильтром Вуда. Т. Л.

54846. Определение олеиновой кислоты и олеата калия в уайт-спирите. Митчелл, Дейвис (The determination of oleic acid and potassium oleate in white spirit. Mitchell S. C., Davies E. J.), Analyst, 1956, **81**, № 959, 121—122 (англ.)

Пробы р-ра мыла для хим. чистки в уайт-спирите (I) смешивают с примерно 2-кратным объемом *изо*-C_3H_7OH, предварительно нейтрализованного по фенофталеину (II). Для определения свободной к-ты одну из проб титруют 0,1 н. KOH (8 *г* KOH растворяют в 20 *мл* воды, добавляют 60 *мл* этиленгликоля, 520 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 400 *мл* I; титр р-ра снижается на ~ 2% за 4 недели) по II. Для определения общего кол-ва к-ты другую пробу титруют 0,1 н. $HClO_4$ (16 *г* 60%-ной $HClO_4$ растворяют в 600 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 400 *мл* I; титр р-ра снижается на ~ 2% за 4 недели) до перехода окраски тимолового синего в красную. При выполнении обоих титрований с одной и той же пробой введение поправки при титровании к-той не необходимо. Р-р KOH стандартизуют по 0,3—0,7 *г* бензойной к-ты, которую смачивают 5 *мл* смеси этиленгликоль-*изо*-C_3H_7OH (1 : 1), нейтрализуют по II и титруют р-ром KOH в присутствии 3 капель 0,5%-ного р-ра II в *изо*-C_3H_7OH. Р-р $HClO_4$ стандартизуют по р-ру KOH в присутствии 3 капель 0,1%-ного р-ра тимолового синего в *изо*-C_3H_7OH. Метод применим для определения других жирных к-т и мыл щел. металлов. Т. Л.

54847. Анализ монохлоруксусной кислоты. Метод распределительной хроматографии. Дюпе, Гарднер (The analysis of monochloracetic acid. A partition chromatographic method. Dupée L. F., Gardner K.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 57—63 (англ.; рез. франц., нем.)

Для хроматографич. определения дихлор-(I), монохлор-(II) и уксусной (III) к-т в монохлоруксусной к-те и в технич. монохлорацетате Na (IV) на колонке силикагеля «суперцель» (подвижный р-ритель — смесь изопропиловый (V)-петролейный (VI) (т. кип. 60—80°) эфиры (50 : 50)) вытекающий р-р титруют 0,01 н. CH_3ONa по тимоловому синему в атмосфере N_2. Стандартизуют по р-ру к-т (А) в смеси V-VI (~ 20 *г* II, 2 *г* I и 5 *г* III в 1 *л*). В колонку под давлением N_2 вводят р-ритель и 1 *мл* р-ра А, прилагают давление и вымывают р-р в отсутствие давления 2 порциями (по 1 *мл*) р-рителя. Пропускают р-ритель (2,5—3 *мл* в 1 мин.), прилагая

давление, и 5-*мл* фракции титруют р-ром CH_3ONa. После вымывания **I** и **II** собирают 20-*мл* фракции и титруют до постоянного результата контрольного опыта (0,02—0,03 *мл*). Для анализа технич. **II** 2 *г* к-ты растворяют в р-рителе и разбавляют до 100 *мл*. 1 *мл* р-ра вносят в колонку и промывают 2 порциями (по 1 *мл*) р-рителя (2,5—3 *мл* в 1 мин.) Собирают и титруют фракции так же, как и при стандартизации. Приведены расчетные ф-лы для вычисления содержания **I**, **II** и **III**. Для анализа **IV** применяют 2 метода: 1) навеску **IV** растворяют в разб. H_2SO_4; аликвотную часть р-ра ($\sim$ 0,5 *мл*) смешивают с двойным по весу кол-вом силикагеля, смесь переносят в колонку и вымывают, как обычно; 2) к-ты экстрагируют из кислого р-ра р-рителем, напр. изопропиловым эфиром. И. Ш.

54848. Колориметрическое определение малых количеств фенола в воде с помощью 2,6-дихлорхинонхлоримида. Б о ж е в о л ь н о в Е. А., Тр. Всес. н-и. ин-та хим. реактивов, 1956, № 21, 38—42

При взаимодействии C_6H_5ONa и 2,6-дихлорхинонхлоримида (**I**) образуется 2,6-дихлорфенолиндофенолят Na, р-р которого в щел. среде окрашен в интенсивно синий цвет. К 250 *мл* исследуемой воды добавляют 2,5 *г* $N_2B_4O_7$ (pH р-ра 9,24), 1,5 *мл* 0,25%-ного спирт. р-ра **I** и через 2 часа фотометрируют на фотоэлектрич. колориметре Хильгера с красным светофильтром. В качестве р-ра сравнения употребляют смесь дистилл. воды с реактивами. Чувствительность р-ции соответствует $1 \cdot 10^{-6}$%. При $\Delta\varepsilon < 0,02$ в р-р пробы и р-р сравнения добавляют 25 *мл* изоамилового спирта (не содержащего фурфурола) для извлечения окрашенного продукта и употребляют для фотометрирования органич. слой. Чувствительность р-ции соответ. $1 \cdot 10^{-9}$%. Калибровочную кривую строят по р-ру 1 *г* C_6H_5OH в 1 *л* воды. Описанная р-ция более специфична, чем р-ция с диазотированной сульфаниловой к-той; α- и β-нафтолы, гидрохинон, пирогаллол, пиридин и *n*-крезол не мешают. Т. Л.

54849. Определение пара-двухатомных фенолов железосинеродистым калием (полумикрометод). М и х е л ь с о н В. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, **А**, № 63, 127—133

При определении двухатомных фенолов (**I**) ряда гидрохинона окислением $K_3Fe(CN)_6$ устанавливают кол-во окислителя, израсходованного на окисление, и кол-во образовавшегося хинона. К 5—25 *мг* исследуемого **I** приливают 5—8 *мл* C_2H_5OH (если в-во плохо растворяется в воде), 20 *мл* воды, 5 *мл* буферного р-ра (р-р 40 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 80 *мл* воды и р-р 30 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 80 *мл* воды смешивают, добавляют к 4 *мл* лед. CH_3COOH) и 10 *мл* 0,1 н. $K_3Fe(CN)_6$ (р-р 33 *г* $K_3Fe(CN)_6$ и 0,2 *г* Na_2CO_3 в 1 *л* воды). 5 мин. встряхивают и приливают 2 *мл* 15%-ного р-ра KJ. Через 2 мин. оттитровывают выделившийся J_2 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Реакционную смесь подкисляют 5 *мл* 5 н. H_2SO_4 и через 2 мин. оттитровывают J_2. Для окисления **I** различных гомологич. рядов требуется различное кол-во окислителя. Метод применим для определения гидрохинона и его гомологов в чистом виде и в смесях, для определения взаимного положения OH-групп, для распознавания принадлежности исследуемого **I** к определенному гомологич. ряду, а также для исследования устойчивости различных **I** и других легкоокисляющихся соединений в окислительной среде при различных pH. И. Г.

54850. Исследование в области молекулярной хроматографии. IV. Разделение смесей нитроанилинов. О г л о б л и н К. А., М а р к и н а Г. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 95—101

Произведено хроматографич. разделение из бензола на водн. окиси алюминия семи искусств. смесей, состоящих из всех изомерных моно- и динитроанилинов и 2, 4, 6-тринитроанилина, а также смеси *n*-нитроанилин-3,4-динитроанилин-*o*-нитрофенол. Установлены ряды адсорбируемости указанных соединений. Показано, что адсорбируемость нитроанилинов при хроматографич. разделении на водн. окиси алюминия из бензола в значительной степени зависит от полярности их молекул, т. е. падение (увеличение) адсорбируемости в большинстве случаев связано с уменьшением (увеличением) общего дипольного момента молекулы. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 16441. В. С.

54851. Изучение гипоиодитного метода определения сахара и сахароподобных веществ. Л ю д т к е (Weitere Untersuchungen über die Hypojoditmethode zur Bestimmung von Zuckern und zuckerartigen Stoffen. L ü d t k e M a x), Z. analyt. Chem., 1954, **141**, № 5, 337—344 (нем.)

Изучена применимость гипоиодитного метода для анализа продуктов гидролиза пектинсодержащих растительных в-в 2%-ной H_2SO_4 сравнением полученных результатов с данными по восстановлению Cu. Установлен повышенный расход иода при титровании гидролизатов пектина А льна, ксилана букового дерева, альгиновой, галактуроновой и глюкуроновой к-т. Объяснение этого явления образованием CHJ_3 исключается, так как разность в результатах обоих методов превышает возможное кол-во образовавшегося CHJ_3 и р-цию образования CHJ_3 можно подавить, подщелачивая титруемый р-р смесью Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. Сделан вывод о непригодности иодометрич. метода для анализа продуктов расщепления полиуроновых и уроновых к-т. Глюкозамин (хлоргидрат) и хитоза восстанавливают повышенное кол-во JO^-, не изменяющееся после 10-часового кипячения р-ров этих в-в в воде или 2%-ной H_2SO_4. Н. Б.

54852. Определение меркаптана в бензине. М а п с т о н (A test for mercaptans in gasoline. M a p s t o n e G e o E.), Chemistry and Industry, 1954, № 36, 1113—1114 (англ.)

Описанный Кэрром (РЖХим, 1956, 51201) метод открытия серусодержащих соединений в нефти основан на р-ции Рейнбольдта (Rheinboldt H., Ber. dtsch. Mem. Ges., 1927, **B 60**, 184), модифицированной и примененной автором для открытия меркаптанов в бензине. При опытах пользовались р-рами *н*-бутилмеркаптана в сланцевом бензине, содержащем $\sim$ 50% олефинов. 5 *мл* р-ра втряхивали с 1 *мл* лед. CH_3COOH и добавляли щепотку кристаллич. $NaNO_2$. Окраска развивалась 1,5—2 часа и достигала максим. интенсивности через 24 часа. Окраска самого бензина, его обработка или присутствие спирта препятствует развитию окраски. В интервале содержания S (связанной в форме меркаптана) от 0,002 до 0,70% окраска меняется от бледножелтой до вишнево-красной. Г. Ч.

54853. Количественное определение метилмеркаптана, диметилдисульфида и диметилсульфида в газовой смеси. С и г а л, С т а р к и (Quantitative determination of methyl mercaptan, dimethyl disulfide, and dimethyl sulfide in a gas mixture. S e g a l W i l l i a m, S t a r k e y R o b e r t), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 11, 1645—1648 (англ.)

Анализируемый газ ($\sim$ 5 *л/час*) пропускают через 175 *мл* 4%-ного р-ра $Hg(CN)_2$ и 175 *мл* C_6H_6. Метилмеркаптан (**I**) поглощается р-ром $Hg(CN)_2$, диметилдисульфид и диметилсульфид поглощаются C_6H_6. Осадок диметилата ртути $(CH_3S)_2Hg$ отфильтровывают, промывают, сушат в вакууме над $CaCl_2$, идентифицируют по т-ре плавления и определяют **I** ранее описанными методами (Kolthoff J. M., Sandell E. B., «Textbook of quantitative inorganic analysis», 1948, N. Y., Macmillan C°; Kolthoff J. M., Stenger V. A., «Volumetric Analysis, 1947, N. Y., vol II, Interscience Publishers). Диметилсульфид и диметилдисульфид опреде-

ляют ранее описанными методами (Bell P., Reid E. E., Industr. and Engng Chem., 1941, **13**, 297; Ball J. S., U. S. Bur. Mines Rept. Invest., 1941, 3591, 1; Faragher W. F. и др., Industr. and Engng Chem, 1927, **19**, 1281). Метод применен для анализа летучих продуктов, образующихся при разложении метионина; аналогичные серусодержащие в-ва обнаружены в продуктах пивоварения, в нефтепродуктах, сточных водах и других в-вах, подвергающихся действию микробов. Т. Л.

54854. Использование хлорной кислоты в качестве реактива при открытии триптофана, тирозина и оксипролина методом хроматографии на бумаге. Гири (Perchloric acid as reagent for tryptophan, tyrosine and hydroxyproline in paper chromatography. Giri K. V.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 1, 18 (англ.)

Для открытия триптофана (I) хроматограмму (X) после проявления смесью C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5) высушивают и погружают в реактив, состоящий из 20 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и 100 *мл* абс. C_2H_5OH. Влажную X сушат ~10 мин. при 60°. При наличии I наблюдается интенсивная желтовато-зеленая флуоресценция в УФ-свете. Другие аминокислоты не флуоресцируют. Для идентификации тирозина (II) и оксипролина (III) X после проявления обрабатывают 0,2%-ным р-ром нингидрина в ацетоне, сушат 10 мин. при 60° и обрабатывают реактивом $HClO_4$. Окрашенные нингидрином полосы исчезают и на их месте в отсутствие II и III, но в присутствии других аминокислот появляются слаборозовые, фиолетовые или бесцветные полосы. II ($\geqslant$ 1 γ) дает желтую полосу, кажущуюся кирпично-красной в УФ-свете. III ($\geqslant$ 2 γ) дает светлую кирпично-красную полосу, кажущуюся красно-коричневой или яркой кирпично-красной в УФ-свете. Пролин и пипеколиновая к-та указанных окрасок и флуоресценции не дают. Б. Т.

54855. Новая методика быстрого количественного определения тиамина в водных растворах. Островский Ю. М., Лабор. дело, 1956, № 2, 9—12

Быстрый метод определения тиамина в водн. р-рах основан на получении флуоресцирующего кольца на границе соприкосновения исследуемого р-ра и щел. р-ра $K_3Fe(CN)_6$. В. С.

54856. Хроматографический метод разделения смесей водорастворимых кислотных красителей. Склар, Фриман (Chromatographic procedures for the separation of water-soluble acid dye mixtures. Sclar R. N., Freeman K. A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 3, 796—809 (англ.)

С целью предварительной идентификации компонентов смеси красителей анализируемый р-р наносят на бумагу ватман № 1 и хроматографируют в течение 2—3 час. с применением смеси 2 объемов воды и 3 объемов метилцеллосольвацетата в качестве р-рителя. Более полное разделение смесей, содержащих 0,5 *мг* красителей в 50 *мл* р-ра, осуществляют на колонке длиной 115 *см* и внутренним диам. 25 *мм*, наполненной целлюлозой (I). Разделение смеси из 14 красителей, применяемых в пищевой пром-сти, производят последовательным хроматографированием на 6 колонках, наполненных различным кол-вом I. Через первую колонку пропускают р-р красителей в 20%-ном NaCl, а затем элюируют 1%-ным р-ром NaCl в 5%-ном C_2H_5OH. После дополнительного элюирования красителей 0,5%-ным NaCl, вымывают неэлюируемые красители водой. Этот элюат делают 20%-ным относительно NaCl и пропускают через вторую колонку, которую элюируют 15%-ным NaCl в 20%-ном C_2H_5OH, а затем 20% ным NaCl. Применение водно-спирт. р-ров обеспечивает разделение красителей трифенилметанового ряда. Неэлюируемые этими смесями красители разделяют на последующих колонках с применением 1%-ного NaCl в 1%-ном NH_4OH для элюирования. По предположению авторов, большинство красителей выделяют с колич. выходом. Н. П.

54857. Хроматография на бумаге некоторых фотографических проявителей. Мариани, Мартинелли (Chromatographie sur papier de quelques développateurs photographiques. Mariani Bruno, Martinelli Paola), Sci. et inds photogr., 1956, **27**, № 1, 1—4 (франц.)

Фотографические проявители (ФП) в форме 1%-ного р-ра (3 *μл*) наносили на бумагу ватман № 1, сушили при 40—50° и хроматографировали в восходящем потоке (18 ± 0,5°) 8 час. Затем хроматограммы сушили и опрыскивали 0,1 н. аммиачным р-ром $AgNO_3$, 1%-ным р-ром NaClO, 0,5%-ным р-ром $K_3Fe(CN)_6$, 1%-ным р-ром α-нафтола в NH_4OH. Проявители: A) H_2O-C_2H_5OH-глицерин (48 : 48 : 4); B) H_2O-этиленгликоль (40 : 60); C) H_2O-C_2H_5OH-этиленгликоль-лед. CH_3COOH (10 : 80 : 5 : 5); D) H_2O-C_4H_9OH-лед. CH_3COOH (15 : 80 : 5). Наилучшие результаты получены с проявителем D, дающим возможность, в частности, разделить *о*-, *п*- и *м*-аминофенолы, диэтил-*п*-фенилендиамин, гидрохинон и пирогаллол. Приведены значения R_f и окраска пятен (проявитель D), полученных при опрыскивании указанными реактивами хроматограмм для 21 ФП. α-Нафтол специфичен для хромогенных ФП. Т. Л.

54858. Открытие и количественное определение бензо-(α)-пирена в американском сланцевом дегте. Канман (Detection and quantitative determination of benzo [α] pyrene in American shale oil. Cahnmann H. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1235—1240 (англ.)

Для определения бензо-(α)-пирена (I) пробу дегтя перегоняют в вакууме на колонке со скоростью ~2 *мг* в 1 мин. на 1 *г* пробы. Фракцию, кипящую при 400—510° и 760 *мм* (т-ры экстраполированы до давл. 760 *мм*; т-ра бани не должна превышать 250°), растворяют в 1—5 объемах циклогексана (II) и хроматографируют (скорость 5—15 *мм/мин*; отношение адсорбент: адсорбируемое в-во 15—30; высота колонки : диам. 10—50) на флоризиле (трисиликат Mg, 30—60 меш) с проявителем II или на активированной Al_2O_3 (80—200 меш), р-ритель и проявитель CH_2Cl_2. В первом случае полученный р-р упаривают в вакууме до малого объема, во втором — полностью, удаляют р-ритель, остаток разбавляют 1—5 объемами II. Второе хроматографич. фракционирование (после любого варианта) ведут на Al_2O_3 (или силикагеле), проявление бензолом. Полученный р-р упаривают в вакууме, разбавляют 1—5 объемами II. Третье фракционирование производят на активированной Al_2O_3, проявляют вначале II, затем смесями II-бензол с постепенным увеличением содержания последнего. Во всех случаях хроматографирование заканчивают, когда показатель преломления вытекающей жидкости становится равным таковому для чистого проявителя (± 0,0002 ед.); в последнем случае (смесь II-бензол) хроматогр. до исчезновения желтой флуоресцирующей зоны в УФ-свете, указывающей на наличие I. На регистрирующем спектрофотометре Кэри с приспособлением для флуоресцирующих р-ров определяют I качественно, а на кварцевом призматич. спектрографе при 403 *мμ* и ширине щели 50 *μ* — количественно, сравнивая высоту максимума с таковым для р-ров I известной конц-ии. Более точные результаты получают с помощью микроденситометра. Первоначальное содержание I в дегте, равное 0,003—0,004%, повысилось после перегонки и хроматографирования до 1,4%. Удается обнаружить 97—100% I, содержавшегося в исходном материале. Метод применим и для анализа других сложных смесей. Л. А.

54859. Простой и быстрый метод анализа органических поверхностноактивных веществ. Янь Дуй

(有機助劑簡捷分析法 · 衍兌), 染化, Жаньхуа, 1954, № 9, 34—36 (кит.)

Описаны методы определения некоторых органич. поверхностноактивных в-в, применяемых для очистки и смачивания тканей, основанные на образовании кристаллич. солей при взаимодействии анионоактивных соединений с аминами слабоосновного типа. Метод применен для анализа алкиларилсульфонатов типа некаля. Ю. Т.

54860. **Спектрофотометрическое определение хинина и пирамидона. Бруно** (Determinazione spettrofotometrica di chinina e piramidone. Bruno S.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 11, 922—924 (итал.; рез. англ.)

Для определения хинина (I) и пирамидона (II) в смесях измеряют оптич. плотность спирт. р-ра соответственно при 335 и 270 *мμ*. Измерения ведут на спектрофотометре Бекмана DU при ширине щели ~0,3 *мм*. Для построения калибровочной кривой употребляют перекристаллизованные **I** и **II**, идентифицированные по т-рам плавления. При содержании компонента 10—30 *мг/л* закон Бера выполняется. Содержание **I** и **II** вычисляют по ф-лам: $D_{270} = xD_{II}^{270} + yD_{I}^{270}$, $D_{335} = xD_{II}^{335} + yD_{I}^{335}$, где x и y — содержание хлоргидрата **I** и **II**, D_{270} и D_{335} — оптич. плотность р-ра, соответственно, при 270 и 335 *мμ*, D_{II}^{270}, D_{II}^{335}, D_{I}^{270}, D_{I}^{270} — коэфф. экстинкции хлоргидрата **I** и **II** при соответствующих длинах волн. Максим. погрешность 1—3%. Т.Л.

54861. **Идентификация некоторых синтетических эстрогенов. Бруно, Шальпи** (Identificazione di alcuni estrogeni di sintesi. Bruno S, Scialpi L.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 12, 1008—1010 (итал.; рез. англ.)

Анализируемый препарат подвергают пяти различным обработкам: 1) ~0,1 *мг* в-ва обрабатывают 1—2 каплями конц. H_2SO_4, нагревают на водяной бане и наблюдают окраску на белом фоне; 2) 0,1 *мг* $NaNO_2$ обрабатывают 1 каплей конц. H_2SO_4, смесь нагревают 10 сек. на водяной бане и добавляют 0,01 *мг* анализируемого препарата; 3) 0,1 *мг* в-ва + 0,1 *мг* ванилина (I) обрабатывают 1 каплей конц. H_2SO_4, нагревают на водяной бане, охлаждают и обрабатывают 1 *мл* C_2H_5OH (95°); 4) 0,1 *мг* в-ва + 0,1 *мг* **I** обрабатывают 1 каплей 85%-ной H_2SO_4 и нагревают 15 сек.; 5) 0,1 *мг* в-ва + 0,1 *мг* **I** обрабатывают 1 каплей лед. CH_3COOH; слегка нагревают, добавляют 3 капли конц. HCl и кипятят 15 сек. Дипропионат дигидродиэтилстильбэстрола дает при описанных обработках окраску от желтой до русклокрасной, диэтилметоксистильбен — от желто-оранжевой до сине-зеленой, диэтилстильбэстрол — от желтой до золотистой, 3,4-ди (*n*-ацетоксифенил)эадиен — от желто-коричневой до грязносиней. Т. Л.

54862. **Анализ смесей салициловой кислоты и атофана методом электрофореза на бумаге. Вьетти-Микелина** (Analisi di miscele di acido salicilico e atofan mediante elettroforesi su carta. Vietti-Michelina M.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 1 92—93 (итал.; рез. англ.)

Для разделения салициловой и 2-фенилхинолин-4-карбоновой к-ты (атофан) методом электрофореза на бумаге полоску бумаги ватман № 1 (34×5 *см*) погружают в 0,5%-ный р-р NaOH (pH ~ 12), высушивают и на расстоянии ~ 13 *см* от края наносят ~ 20 *μл* анализируемого р-ра. Электрофорез ведут в течение ~ 3 час. при плотности тока 1,5 *μа* на 1,5 *см* ширины полоски. После сушки при 100° полоску излучают в свете лампы Вуда; зона салициловой к-ты флуоресцирует синевато-фиолетовым цветом, атофана — желтовато-зеленым. Открываемый минимум соответствует 5 γ к-ты. Т. Л.

54863. **Новые реакции изоникотинилгидразида. Нёзиль, Сегон** (Nouvelles réactions de l isonicotinylhydrazide. Neuzil E, Segonne J.), Bull Soc. pharmac. Bordeaux, 1955, **93**, № 1, 3—17 (франц.)

Образующиеся при взаимодействии изоникотинилгидразида (I) с салициловым и коричным альдегидами гидразоны применимы для микроскопич. идентификации I, так как полученные кристаллы имеют характерную форму; чувствительность р-ции соответствует 15γ I. Получены и описаны 4 новых производных I — моногидраты изоникотинилгидразонов анисового и протокатехового альдегидов, моногидрат N-изоникотинил-N'-(1-*d*-галактуронил)-гидразина и гидразон бензилиденацетона. I дает цветные р-ции с диацетилом в щел. среде, с ацетилацетоном в нейтр. среде и азокрасителями со свободной альдегидной группой. Гидразон глюкуронолактона легко гидролизуется в водн. среде, образуя I; с аллоксаном, $CuSO_4$ и указанными красителями он дает р-ции, сходные с р-циями I. А. Б.

54864. **Индикаторы для хроматографии липидов на бумаге. Манголд, Ламп, Шленк** (Indicators for the paper chromatography of lipids. Mangold Helmut K., Lamp Beverly G., Schlenk Hermann), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6070—6072 (англ.)

Для обнаружения на бумажных хроматограммах пятен насыщ. высших спиртов, жирных к-т, их метиловых эфиров и моноглицеридов рекомендуется опрыскивание 1%-ным р-ром α-декстрина в 30%-ном C_2H_5OH с последующей обработкой парами J_2. Для ди- и триглицеридов рекомендуется энзиматич. их расщепление 1%-ным р-ром панкреатина с последующей обработкой парами J_2. Ненасыщ. спирты, к-ты, эфиры и глицериды окрашивают парами J_2 непосредственно. При обработке 1%-ным р-ром $Pb(CH_3COO)_2$ в C_6H_6 пятна моноглицеридов и глицерина остаются белыми на коричневом фоне. В. А.

54865. **Разделение алкилпроизводных ароматических соединений методом распределительной хроматографии с инвертными фазами. Энслин, Ривет т** (The separation of alkyl aromatic homologues by reversed-phase partition chromatography. Enslin P. R., Rivett D. E. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 1, 23—24 (англ.)

Смесь компонентов (2—20 *мг* каждого) растворяют в 1 *мл* изогептана, смешивают с суспензией кизельгура (1 *г*) в водн. спирте, встряхивают, помещают в колонку с кизельгуром, пропитанным изогептаном (8 *мл* на 9 *г*), и промывают водно-спирт. смесью с постепенно увеличивающимся содержанием спирта. Спектрофотометрич. исследование фракций вытекающего р-ра с различным содержанием спирта в УФ-области показывает сдвиг максимума светопоглощения в сторону видимой области с увеличением числа заместителей в ядре бензола или нафталина. Возможно разделение алкилпроизводных соединений для полупрепаративных целей и определение одного компонента в присутствии другого. Увеличение длины колонки и использование р-рителей с более низким содержанием спирта может увеличить степень разделения 2-компонентных смесей, однако разделить изомеры (напр., метилнафталина) невозможно. Д. К.

54866. **Исследования по определению целлюлозы. Жийи** (Recherches sur le dosage de la cellulose. Gilly Maurice), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 1, 53—56 (франц.; рез. англ., нем.)

Метод (Weende, Landwirtsch. Vers.— Sta., 1933, **115**, 37) видоизменен путем замены многочисленных промываний и центрифугирований после кислой и щел. обработок нейтр-цией с последующим центрифугированием. Это сокращает время операций, дает лучшую

воспроизводимость результатов и повышает точность анализа. Д. К.

54867. **Химическое определение диэлдрина в сельскохозяйственных культурах.** **О'Доннелл, Джонсон, Уэйсс** (Chemical determination of dieldrin in crop materials. O'Donnell A. E., Johnson H. W., Jr, Weiss F. T.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 9, 757—762 (англ.)

Предложены 2 метода определения $\geqslant 0,1$ γ/г диэлдрина (I) в растительном материале. I экстрагируют очищ. технич. гексаном в описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1955, 55673), затем хроматографически отделяют I на адсорбенте MgO целит от примесей и определяют I в вытекающем р-ре 1) по кол-ву отщепленного Cl или 2) спектрофотометрически. Последний метод основан на восстановлении эпоксигруппы I в олефиновую и превращении олефина действием смеси 48%-ная HBr-$(CH_3CO)_2O$ (1 : 2) в присутствии Zn в частично дехлорированный продукт, дающий с фенилазидом окрашенное соединение. Спектрофотометрируют при 515 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения воду. Среднее значение оптич. плотности для смеси реактивов не должно превышать 0,090, наклон калибровочной кривой должен соответствовать значению оптич. плотности 0,012 на 1 γ I (при 1-*см* кювете). М. Д.

См. также: Полярография 16078Бх, 16079Бх, 16081Бх, 16082Бх. Хроматография 56625, 56795; 16068Бх, 16084Бх, 16088Бх, 16089Бх. Технич. анализ 56017, 56595. 56597—56602, 56604. Др. вопр. 16091Бх, 16096Бх, 16097Бх, 16099Бх, 16102—16106Бх, 16108Бх, 16111Бх, 16113Бх, 16115Бх, 16118Бх, 16121Бх.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

54868. **Первая международная выставка приборов в США.** **Фишбек** (Première Exposition Internationale d'instruments aux Etats-Unis. Fischbeck M. K.), Chim. analyt., 1955, **37**, № 4, 140—146 (франц.)

Краткий обзор выставки оборудования по технике измерения и регулированию, организованной обществом Instrument Society of America в Филадельфии в сентябре 1954. В. М.

54869. **Новое французское оборудование на 3-й химической выставке.** (Le nouveau matériel français au 3-e salon de la chimie.—), Laboratoires, 1955, № 12, 33, 35, 37, 39, 41, 43, 45, 47 (франц., англ.)

54870. **Автоматические установки искусственного климата для лабораторий.** **Кифер** (Vollautomatische Laborklimaanlagen. Kiefer W.), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 8, 913—915 (нем.)

54871. **Проблемы лабораторной техники в химическом исследовании. III. Лабораторное экстракционное экспериментальное оборудование.** **Хорват** (A vegyipari kutatás laboratóriumi technikájának problémái. III. Laboratóriumi extrakciós kísérleti berendezések. Horváth Tibor), Magyar Kemikusok lapja, 1953, **8**, № 4, 118—122 (венг.)

54872. **Применение токов высокой частоты в лаборатории и на производстве.** **Клес** (Die Anwendung von Hochfrequenz im Laboratorium und Betrieb. Klees Karl-Friedrich), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 18, 358—359 (нем.)

Обзор. А. Л.

54873. **Ошибки, встречающиеся при измерении диэлектрической постоянной.** **Филд** (Errors occurring in the measurement of dielectric constant Field Robert F.), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1954, **54**, 456—478 (англ.)

Описаны три метода измерения диэлектрич. постоянной ε твердых в-в: 1) по схеме 3-электродной ячейки (защищенный незащищенный и защищающий электроды), 2) 2-электродная система с микрометром-электродом и 3) 2-электродная схема с заземленным держателем для образца. По методу 1 в случае параллельных круговых электродов и ширине защищающего кольца, превышающей более чем в 2,5 раза зазор между измеряющими электродами, суммарная ошибка в определении ε составляет 0,4—0,8%, в зависимости от толщины образца. Этот метод пригоден для измерения образцов с большим диаметром. По методу 2 образец, имеющий тот же диаметр, что и электроды, плотно зажимается между последними. Затем образец удаляют и электроды сближают до тех пор, пока емкость не станет той же. Ошибка в определении ε 0,5—1%. В условиях высокой относительной влажности, когда может образоваться поверхностная водяная пленка, необходимо применять защищающий электрод. Метод 3, менее точный, чем первые два, заключается в приложении тонких металлич. электродов к образцу и измерении емкости, как в 2-электродном конденсаторе. Ошибка в определении ε по методу 3 1,6—2,0%. А. З.

54874. **Исследование метода измерения магнитной восприимчивости с помощью гетеродинных биений.** **Эффеми, Парсонс, Бокрис** (Investigation of the heterodyne beat method of measurement of magnetic susceptibility. Effemey H. G., Parsons D. F., Bockris J. O'M.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 3, 99—102 (англ.)

Сделана попытка применить метод биений для определения нестабильных радикалов с коротким временем существования по их магнитной восприимчивости χ. Метод определения: исследуемая жидкость помещается внутри катушки контура генератора; изменения χ жидкости изменяют индуктивность катушки и, следовательно, частоту колебаний. Смешение этой меняющейся частоты с постоянной эталонной частотой дает биения низкой частоты. Изменения χ имеют порядок $0,0004 \cdot 10^{-6}$ ед. CGS, что при частоте 100 *Мгц* дает изменение частоты, равное 0,2 *гц*. Описанная аппаратура состояла из стабилизованного кварцем генератора (2,1 *Мгц*) со стабильностью 10^{-8}, частота которого повышалась умножителем до 105 *Мгц* и измерительного генератора (2,5 *Мгц*), частота которого также повышалась до 105 *Мгц*. После смесителя следовал усилитель низкой частоты, электронный частотомер и регистратор. Т-ра генераторов, измерительной катушки и жидкости поддерживалась с точностью до 0,001°. Полученная стабильность оказалась все же недостаточной. Наблюдавшиеся флюктуации были 0,6 *гц*, при измеряемом отклонении 0,3 *гц*. Однако аппаратура определяет свободные радикалы с периодом полураспада до 0,05сек. при изменении χ до $0,001 \cdot 10^{-6}$ ед. CGS. Разработанная аппаратура пригодна для точных измерений в других областях — для измерения диэлектрич. постоянной, изучения парамагнитной релаксации, ВЧ-титрования. В. Р.

54875. **Импульсные спектрографы с логарифмической шкалой энергий.** **Медер** (Impulsspektrographen

mit logarithmischer Energieskala. Maeder D.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 356—359 (нем.)

Исследование γ-спектров сцинтилляционным методом затрудняется тем, что жесткая часть лучей подавляет мягкую. Кроме того на анализируемый спектр налагается помеха от β-частиц и комптоновских электронов в виде непрерывного спектра, что также затрудняет анализ мягкой части γ-спектра. Эти трудности устраняются применением импульсного спектрографа с логарифмич. шкалой энергий. При этом область низких энергий расширяется, а область высоких — сжимается. При этом требуется лишь некоторое увеличение экспозиции. С этим спектрографом получены γ-спектры Ra, Cd^{109}, Hg^{203}, Cs^{137}. Л. М.

54876. Радиоспектроскоп, работающий при высоких температурах. Ститч, Хониг, Таунс (A high-temperature microwave spectrometer. Stitch M. L., Honig A., Townes H. C.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 8, 759—764 (англ.)

Подробно описана ячейка радиоспектроскопа, работающего при т-ре до 775°. Ячейка (Я) изготовлена из позолоченного никеля. Такая Я при комнатной т-ре на 24 000 *Мгц* вызывает затухание 3,3 *дб* (длина Я 1,5 *м*). При максим. т-ре это затухание возрастает в несколько раз. Лента, на которую подается модулирующее напряжение, также сделана из позолоченного никеля и поддерживается с помощью десяти держателей из форстерита ($2MgO \cdot SiO_2$), Я помещена в вакуумную камеру, подвешена вертикально и подогревается с помощью W-проволок, расположенных параллельно Я. Для уменьшения теплоотдачи Я окружена четырьмя концентрич. цилиндрами. Мощность нагревателя 4 *квт*. Стальная трубка, наполненная исследуемым в-вом, соединяется с Я. В во по мере испарения подается спец. поршнем в более горячую область. Для NaCl расход в-ва составлял 3 *мг* в час при давл. 10^{-2} *мм* рт. ст. Т-ра измерялась термопарами, давление — ионизационным манометром, смонтированным непосредственно в Я. Спектральные линии наблюдаются обычным способом. Авторы наблюдали спектры двухатомных молекул KCl, CaCl, NaCl, TlCl, InCl. А. Б.

54877. Совпадения между β- и γ-излучениями, регистрируемые β-спектрометром и сцинтилляционным спектрометром. Применение для изучения схемы распада Sm^{153} Марти (Coïncidences entre rayons β et γ détectés à l'aide d'un spectromètre β et d'un spectromètre à scintillations. Application à l'étude du schéma de désintégration de ^{153}Sm. Marty N., m-me), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 60s—61s (франц.)

Описывается методика изучения схем распада путем применения метода βγ-совпадений при использовании линзового β-спектрометра и сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ. Изучался распад Sm^{153}. А. Б.

54878. Электронно-интерференционная спектрометрия. I. Электроннооптический ход лучей при анализе по скоростям. Леонхард (Spektrometrie von Elektronen-Interferenzen. I. Elektronenoptischer Strahlengang zur Geschwindigkeits-Analyse. Leonhard F.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 9, 727—734 (нем.)

Описана установка для электроннооптич. спектрометрии поликристаллич. соединений. Анализ дифрагированных электронов по скоростям осуществляется с помощью электростатич. линзы щелевого типа, работающей с пучками, апертура которых не превышает $\sim 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ (Möllenstedt G., Optik, 1949, 5, 499). Параллельный пучок электронов падает на препарат и рассеивается им. Для уменьшения апертуры пучков служит промежуточная диафрагма, располагаемая в плоскости изображения препарата объективом микроскопа, и линза, проектирующая изображение интерференционной картины на экран. Щель экрана пропускает узкий центральный участок картины на анализирующую линзу, ось которой, перпендикулярная оси системы и направлению дисперсии, параллельна щели экрана, но сдвинута от оси системы в направлении дисперсии. При ширине щели экрана 2 μ разрешающая способность $U/\Delta U = 50\,000$. Описана методика работы и приведены примерные спектрограммы. Л. Р.

54879. Киноспектрограф. Ловелл, Стюарт, Розин (Cine spectrograph. Lovell Donald J., Stewart Harold S., Rosin Seymour), J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, № 10, 799—803 (англ.)

Описан спектрограф для исследования быстрых изменений в эмиссионных спектрах. Спектрограф позволяет получать серии последовательных снимков спектров со скоростью от 1 до 5000 снимков в 1 сек. Спектры фотографируются на непрерывно движущуюся пленку шириной 70 *мм*. В спектрографе установлены две 30° кварцевые призмы в схеме Юнга—Толлона. Объективы сложные — из LiF и кварца, относительное отверстие 1 : 6,6. Исследуется область спектра 2500—8000 A, длина спектра 50 *мм*. Спец. приспособление позволяет получать одновременно фотографии пяти спектров, из которых четыре являются спектрами исследуемого источника, ослабленными с помощью нейтр. ослабителей в определенное число раз, а пятый — спектр сравнения. Знание пропускания нейтр. ослабителей позволяет построить кривые почернения для данных времен экспозиции и перейти от почернений спектральных линий к интенсивностям. В качестве примера приведены фотографии спектров угольной дуги переменного тока и спектров вспышки лампы, полученные с помощью описанного спектрографа при скорости 4000 снимков в 1 сек. В. М.

54880. Новый спектрофотометр для спектральной области от 2000 до 10 000 А. (Un nouveau spectrophotomètre pour la région spectrale de 2.000 A et 10.000 A.), Laboratoires, 1955, № 12, 27—32 (англ., франц.)

Описан спектрофотометр с монохроматором «постоянного отклонения» с двумя фотоэлементами: фотоэлементом с цезиевым катодом для волн 6400—10 000 A и фотоэлементом с катодом цезий-сурьма в оболочке из кремнезема для волн 2000—6000 A. Переключение волн производится поворотом диска со спиральной шкалой. С. В.

54881. Простой микроспектроскоп. Адамс (A simple microspectroscope. Adams John W.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 3, 4, 393—394 (англ.)

Описано устройство простого микроспектроскопа (Chamot E. M., Mason W. M. Handbook of chemical microscopy. 2-d ed. 1948, **1**, 179—186), изготовляемого из частей карманного решетчатого спектроскопа с добавлением окуляра от микроскопа. Источником света служит флуоресцентная лампа. Е. М.

54882. Рентгеновский спектрометр Норелко. Куно (ノレルコX 線分光器. 久野久,) 科學, Кагаку, 1954, **24**, № 5, 223—229 (япон.)

Описан записывающий спектрометр, в котором фотопленка заменена счетчиком Гейгера. Он позволяет записывать угол отражения рентгеновских лучей 2θ, определять интенсивность отражения, позволяет точно определить 2θ пика, появляющегося в положении отражения с небольшим углом. Спектрометр предназначен для минералогии, исследования твердого состояния, определения состава твердых фаз, образующих расплав, измерения состава многокомпонентных систем и изучения кристаллич. структуры минералов, у которых не удается получить отдельные кристаллы. Приведен обзор работ автора по исследованию с помощью данного спектрометра плагиоклаза, пироксенов и других минералов. Библ. 11 назв. Л. Л.

54883. Экспериментальные приспособления, используемые для спектрографов с призмой и решеткой. Баршевиц (Dispositifs expérimentaux utilisés sur des spectrographes à prisme et à réseau. Barchewitz Pierre), Rev. optique, 1954, **33**, №10, 518—520 (франц.)

Для ИК-спектрометра Перкин-Эльмер 12 С, авторами сконструированы и изготовлены селеновые поляризаторы, поляризующие отраженный и проходящий свет (5—15 μ и 4—8 μ, соответственно), и интерферометр Майкельсона (область до 6 μ), позволяющий разрешать полосы, отстоящие друг от друга на 0,3 $см^{-1}$. Е. П.

54884. Развитие использования инфракрасного света. (Сообщения, представленные на совещании по исследованиям в инфракрасной области спектра 16 марта 1954 г.). Флёри (Le développement des utilisations de la lumière infrarouge. (Communications présentées aux journées d'études sur l'infrarouge, 16 mars 1954). Fleury Pierre). Rev. optique, 1954, **33**, № 10, 489—491 (франц.)

Вступительное слово к серии докладов, сделанных на заседании Французского Оптич. института 16 марта 1954 г. в помещении института Пастера. Кратко характеризуются ИК-области спектра до 0,1 *мм* и говорится о возможностях использования ИК-света в различных областях науки. Е. П.

54885. Инфракрасные лампы с улучшенной отдачей. Ган (Lampes infrarouges à rendement amélioré. Gans François), Rev. optique, 1954, **33**, № 10, 491—494 (франц.)

Для увеличения эмиссии лампы с металлич. нитью, излучающей в ИК-области спектра, автор производил оксидирование нити из Ta. Прямая Ta-нить с 6% C при длине 3 *см* имела сопротивление в холодном состоянии 0,2 *ом*, мощность 3 *вт*. При накале до 2000°K суммарное испускание оставалось неизменным, но кривая распределения смещалась в сторону больших длин волн (форма кривой сохранялась). Для области 2—2,5 μ интенсивность излучения увеличивалась на 25—30%. Оксидирование производилось в парах бензина. Е. П.

54886. Селективное излучение некоторых тел в близкой инфракрасной области спектра. Девинь (Rayonnement de certains corps sélectifs dans le proche infrarouge. Desvignes François). Rev. optique, 1954, **33** № 10, 494—497 (франц.)

Исследовалось излучение ряда окислов металлов, имеющих т. пл >1500°K. Окислы, для к-торых определены абс. спектральные светимости, разделяются на 3 группы: 1) «черные» окислы с постоянным коэфф. излучения ≈ 1, состоящие из элементов третьего ряда периодической таблицы Менделеева (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) с т. пл. 1640—2550° K; 2) окислы, «окрашенные» при высокой т-ре (редкие земли); 3) «белые» окислы с малым коэфф. излучения (щел.-зем. элементы: Be, Mg, Al, Si, Th, Zr). Излучение окислов сравнивалось с излучением W. «Черные» и «белые» окислы, давая такую же светимость, как и W, могут работать на воздухе. Имеется зависимость коэфф. излучения от электропроводности. Для стеклообразных окислов коэфф. излучения значительно больше, чем для порошкообразных. Е. П.

54887. Заметка о применении фотосопротивлений в спектроскопии. Мунш (Note sur l'emploi des cellules photoconductrices en spectroscopie. Munsch Marc), Rev. optique, 1954, **33**, № 10, 497—501 (франц.)

Описаны устройство и основные характеристики сернистых фотосопротивлений, применяемых в ИК-области спектра от 0,75 до 8,0 μ. Для PbS, PbSe и PbTe даны спектральная чувствительность, инерционность и уровень шумов для частот от 50 до 2000 *гц* и т-р от 20 до —250°. При понижении т-ры для всех фотосопротивлений наблюдается сдвиг кривой спектральной чувствительности на 1,5—2,0 μ в сторону больших длин волн. Наблюдается заметное уменьшение шумов при увеличении частоты. Детали тонкой структуры спектра паров воды у 2,5 и 2,7 μ показывают преимущество подобных фотосопротивлений перед обычно используемыми термоэлементами и болометрами. Е. П.

54888. О фотометрических фильтрах для инфракрасной области спектра. Луфт (Sur les photomètres à filtre pour l'infrarouge. Luft Karl Friedrich), Rev. optique, 1954, **33**, № 10, 501—504 (франц.)

Описаны методы анализа в-в в ИК-области спектра при помощи фотометров и спектрофотометров с различными типами фильтров, позволяющие определять малые конц-ии в-в в р-рах (0,001% циклогексана в бензоле). Е. П.

54889. Стекла прозрачные в инфракрасной области спектра. Девульф (Verres transparents dans l'infrarouge. Dewulf Ginette), Rev. optique, 1954, **33**, № 10, 513—518 (франц.)

Рассмотрены свойства стекол, применяемых в настоящее время в области спектра до 5 μ, трехсернистого мышьяка (до 13 μ) и изготовленных автором селенисто-мышьяковых стекол. Нерастворимые в воде и выдерживающие т-ры до 200° (уд. весе ≈ 4,4), пятиселенистый мышьяк As_2Se_5 в области 1—15 μ имеет пропускания 60% (толщина 1 *мм*), пятисернистый мышьяк — 70% (1 *мм*) и двухсернистотрехселенистый мышьяк — 60% (1 *мм*). As_2Se_5 получен сплавлением при 400° тщательно очищ. Se и As в вакууме в запаянной кварцевой трубке, помещенной в качающуюся печь. Стекла не очень твердые и легко полируются. Е. П.

54890. Конденсорная система для пучка лучей в инфракрасном спектрофотометре Бекмана IR-2. Торибара (Beam-condensing system for Beckman IR-2 infrared spectrophotometer. Toribara T. Y.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 12, 2003 (англ.)

Описанная ранее конденсорная система (РЖХим, 1954, 34679) установлена в спектрофотометре Бекмана IR-2, в секции из прозрачной пластмассы, помещенной между камерой источника света и остальной частью прибора. Стандартная камера для кювет может быть оставлена на месте или демонтирована. В виду того, что пучок лучей, проходящий через данную часть прибора, подвергается коллимации, камера источника света может быть отодвинута на значительное расстояние без потери чувствительности. При применении линз Истмэн-Кодак пропускание составляет 45% при 2 μ, 73% при 10 μ. Усовершенствованный спектрофотометр IR-2 применим для работы с микро-образцами в форме таблеток на основе KBr. Т. Л.

54891. Дискуссия по статье М. Ф. Хаслера и Дж. Орсага. (Discussion on the papers by M. F. Hasler and J. Orsag), Spectrochim. acta, 1953, **6**, № 1, 84 (англ.)

Кратко изложено мнение спектроскопистов о квантометре для быстрого анализа сталей (РЖХим, 1955, 55580). Обсуждены вопросы о применении квантометра для исследовательской работы, о сроках службы отдельных деталей прибора, компенсации температурных колебаний, о возможности замены фотоумножителей на более современные и т. д. Г. К.

54892. Устранение загрязнений, вызываемых воздухом в пламенном фотометре. Симс, Каплоу (Exclusion of air-borne contamination in flame photometry. Sims Ethan A. H., Kaplow Leonard B. S.), J. Lab. and Clin. Med., 1953, **41**, № 2, 303—306 (англ.)

Для устранения попадания в пламя фотометра загрязнений из окружающего воздуха горелка и распы-

литель питаются обеспыленным воздухом, пропущенным через фетровой фильтр, а пространство между распылителем и горелкой закрывается простым кожухом из Al-фольги, куда также подается обеспыленный воздух под избыточным давл. 35—50 *мм* рт. ст. Ю. Т.

54893. **Сериес-интерферометр и его свойства. Пост** (Characteristics of the series interferometer. Post Daniel), J. Opt. Soc. America, 1954, 44, № 3, 243—249 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 12514.

54894. **Сериес-интерферометр. Сондерс** (In-line inteferometer. Saunders James B.), J. Opt. Soc. America, 1954, 44, № 3, 241—242 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 7792.

54895. **Использование компенсатора Сенармона для измерения двойного лучепреломления в потоке. Рич** (Use of the Sénarmont compensator for measuring double refraction of flow. Rich Alexander), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 5, 393—395 (англ.)

Для измерения динамич. двойного лучепреломления в потоке используется следующая оптич. схема. Между скрещенными поляризатором и анализатором помещается двупреломляющая среда и пластинка $1/4\lambda$, ориентированная так, что ее оптич. ось параллельна плоскости колебаний поляризатора. Найдено, что $\operatorname{tg} 2j = \sin 2\alpha \cdot \sin \delta/(\cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \cdot \cos \delta)$, где α — угол между оптич. осью двупреломляющей среды и плоскостью поляризации света, δ — запаздывание двупреломляющей среды, j — угол поворота анализатора до положения гашения. Построены графики зависимости α от j для $\delta = 30$, 60, 90, 120 и 150°, которые показывают, что небольшие ошибки при нахождении положения $\alpha = 45°$ приводят к гораздо меньшим ошибкам в измерении δ. Для всех запаздываний кривые имеют вертикальную асимптоту, поэтому небольшое отклонение анализатора от положения $j = \delta/2$ приводит к сильному движению изоклинного креста, что позволяет определять запаздывание с точностью до $\pm 0{,}3°$. С. К.

54896. **Новый способ испытания соединений стекла с металлом посредством поляризованного света. Херман** (Neuzeitliche Prüfung von Glas-Metall-Verbindungen mit polarisiertem Licht. Herrmann H.), Metall, 1955, 9, № 17—18, 744—747 (нем.)

Описан способ обнаружения напряжений в стекле (в частности в месте впайки выводов при изготовлении ламп) по изменению цвета проходящих через стекло поляризованных лучей. Кратко изложены физ. основы метода и приведены цветовые картины, полученные с пробными образцами спаев. И. С.

54897. **Усовершенствование поляризационного прибора. Шольц** (Úprava polarisačního přístroje. Šolc Ivan), Českosl. časop. fys., 1954, 4, № 5, 607 (чеш.)

Описано усовершенствование прибора для исследования механич. напряжений в твердых телах с помощью поляризованного света. А. С.

54898. **Метод определения дисперсии в масс-спектроскопии. Маттаух, Вальдман** (Methode der massenspektroskopischen Dispersionsbestimmung. Mattauch Josef, Waldmann Ludwig), Z. Naturforsch., 1953, 8a, № 5, 293—305 (нем.)

Рассмотрен метод Лагранжа точного измерения масс для одной, двух и трех дисперсионных линий. При измерении легких масс метод Лагранжа недостаточен, если дисперсионных линий мало (одна или две). При этом для получения более точных результатов можно использовать дополнительные коэфф., полученные путем анализа теоретич. выражения для шкалы масс. Указаны методы определения зависимости дисперсии от напряженности магнитного поля. Из эксперим. данных оценена величина этой зависимости для прибора типа Маттауха — Герцога. Дан анализ идеализированных шкал масс существующих масс-спектрографов. Обсуждены методы обработки эксперим. данных, используемые в настоящее время различными исследователями. Л. Г.

54899. **Химическое изучение поверхности твердого тела с помощью масс-спектрометра. I. Конструкция масс-спектрометра типа Демпстера и исследование с его помощью положительных ионов, эмитируемых некоторыми нагретыми твердыми телами. Сасаки, Иноуэ** (質量分析計による固體表面の化學的研究. 第1報. 固體の單體を加熱したときに放出されるイオンについて. 佐々木申二, 井上鋒朗), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 5, 473—475 (япон.)

Описывается конструкция масс-спектрометра типа Демпстера. При исследовании эмиссии с нагретых до 1500° Fe, W и графита обнаружены K^+ и Na^+, но не найдено ионов основного в-ва. Обсуждается происхождение K^+ и Na^+.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 15452. T. Katsurai.

54900. **Некоторые усовершенствования в технике спектрографии характерных рентгеновских лучей. Хулубей, Марталогу** (Unele imbunătăţiri in tehnica spectrografiei razelor röntgen caracteristice. Hulubei Horia, Martalogu N.), Studii şi cercetări fiz., 1953, 4, № 1-2, 103—108 (рум.; рез. русс.)

Для максимального исключения непрерывного фона рентгеновских лучей, ограничивающего детектирующую возможность характерных рентгеновских лучей, построена спец. трубка, в которой пучок используемых лучей образует угол в 175° с направлением возбуждающих электронов. Приводятся результаты проверки и сравнения с данными, полученными при помощи обыкновенных трубок. А. С.

54901. **Низкотемпературный рентгеновский гониометр для структурных исследований превращений в кристаллах. Килинг, Фрейзер, Пепинский** (Low-temperature X-ray goniometer for structural studies of crystal transitions. Keeling R., Frazer B. C., Pepinsky R.). Rev. Scient. Instrum., 1953, 24, № 12, 1087—1095 (англ.)

Подробно описана конструкция рентгеновского гониометра, который может использоваться в камере Вейсенберга, в порошковой камере или с Г.— М.-счетчиком. Охлаждение кристалла (от т-ры жидкого азота до —100°) происходит за счет теплопроводности серебряной гониометрич. головки, припаянной серебром к внутренней стенке металлич. (нержавеющая сталь) сосуда Дьюара. Кристалл с гониометрич. головкой окружен латунным колпаком, который служит также основанием внешней стенки сосуда Дьюара. Впуск лучей производится через полистироловое окошко. Вращение кристалла осуществляется совместно с сосудом Дьюара, вакуум в котором поддерживается при помощи уплотнения, допускающего вращение, и системы насосов (форвакуумного и диффузионно-масляного). А. Б.-З.

54902. **Точечная фокусировка пучка рентгеновских лучей. Роз, Барро** (Focalisation ponctuelle d'un faisceau de rayons X. Rose A.-J., Barraud J.), Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 7-9, 449—460 (франц.)

Два монохроматора с изогнутыми монокристаллич. пластинами, образующие которых ориентированы перпендикулярно одна по отношению к другой, позволяют получить монохроматич. пучок рентгеновских лучей с фокусировкой в точке (фокус $\sim 0{,}001$ *мм*^{2}). Дан метод расчета характеристик каждого монохроматора и их положения по отношению к источнику для того чтобы

получить фокус на желаемом расстоянии. Рассмотрен случай астигматич. пучка. Приведена диаграмма, иллюстрирующая возможности прибора, основанного на изложенном выше принципе. Г. Б.

54903. Линейно-логарифмический преобразователь. Братховде, Бризил (Linear-to-log converter. Brathovde J. R., Breazeale J. D.), Rev. Scient. Instrum. 1955, **26**, № 9, 892—893 (англ.)

Описана конструкция прибора, предназначенного для определения интегрального значения интенсивности рефлексов, полученных при диффракции рентгеновских лучей на монокристаллах. Прибор состоит из измерителя мощности с точностью в 1%, 7,5-амперного 500 *вт* нагревателя, реверсивного привода для движения бумаги в записывающем устройстве и линейно-логарифмич. преобразователя. Преобразователь представляет собой Al-кулачок, радиус которого пропорционален антилогарифму углового перемещения. Толкатель, связанный с микрофотометром передает движение через самописец на кулачок, который вызывает изменение потенциала нагревателя, пропорциональное максимуму интенсивности рефлекса. Измерение мощности нагревателя дает величину, пропорциональную интегральной интенсивности рефлекса. А. Б.-З.

54904. Влияние геометрических величин и постоянных времени на точность измерения рентгеновских диффракционных отражений с помощью диффрактометра. Трост (Einfluß der geometrischen Größen und der Zeitkonstanten auf die Genauigkeit von Röntgeninterferenzmessungen mit einem Zählrohr-Goniometer. Trost A.), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 10, 469—478 (нем.)

Кратко описывается методика работы с поликристальным диффрактометром: приготовление образца, юстировка гониометра. Рассматривается ряд факторов, приводящих к размытию линий, к смещению максимума, к ошибкам в определении интенсивности линии. Ширина входной щели и щели счетчика приводит только к размытию линии и не сдвигает максимума в случае симметричной формы линии. Ширина участка образца, участвующего в отражении, вертикальная расходимость первичного и отраженного пучка приводят не только к размытию линии, но и к сдвигу максимума интенсивности в сторону малых углов отражения. Использование автоматич. записи скорости счета с помощью интегрирующего устройства с постоянной времени RC также приводит к размытию линии и смещению ее максимума, к уменьшению интенсивности, зависящей от величины постоянной времени и скорости перемещения счетчика, а также от ширины измеряемой линии. Ошибка в определении интенсивности зависит: 1) от числа кристалликов, принимающих участие в образовании диффракционного отражения; поскольку кристаллики в образце распределены случайно и любая ориентировка равновероятна, число кристалликов, принимающих участие в отражении (N_W), может отклоняться от среднего значения на величину, пропорциональную $\sqrt{N_W}$; 2) от числа импульсов (N), сосчитанных за время измерения. Ошибка пропорциональна $\sqrt{2nRC}$, где n — скорость счета. Получены также выражения для статистич. ошибки и при автоматич. записи. Д. Х.

54905. Приспособление к нерегистрирующему микрофотометру. Роджерс (Device for use with a non-recording microphotometer. Rogers G. L.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 9, 366 (англ.)

Микрофотометр снабжен устройством с мотором, производящим перемещение пластинки и дающим звуковые сигналы на определенных расстояниях вдоль всей фотометрируемой пластинки. Отсчеты показаний микрофотометра производятся в местах, отмечаемых звуковыми сигналами. Описываемое приспособление в три раза сокращает время, необходимое для фотометрирования. В. Л.

54906. Оптимальное давление поглощающего газа для получения наиболее контрастного рентгеновского края поглощения. Агарвал (Pressure of the absorbing gas for optimum X-ray absorption rise. Agarwal Bipin Kumar), Z. Phys. 1955, **142**, № 2, 161—162 (англ.)

Для определения оптимальной плотности газа, обеспечивающей получение наиболее контрастного рентгеновского края поглощения, обычно пользуются ф-лой Сандстрема. Однако она приводит к давлениям в спектрографе > 3 *мм* рт. ст., при которых не удается поддержать необходимый вакуум в рентгеновской трубке, соединенной со спектрографом при помощи щели. Автор указывает на неприменимость ф-лы Сандстрема для легких элементов и предлагает свою ф-лу, приводящую к давлениям в спектрографе < 3 *мм* рт. ст. Приведены результаты вычисления оптимальной плотности газа для кислорода, углерода и азота. Ш. Т.

54907. Номограммы для определения длины волны рентгеновского излучения, обеспечивающей наивысший угол диффракции. Мэлдоуер, Федер (Nomographs for the determination of wavelength for highest angle X-ray diffraction. Muldawer L., Feder R.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 9, 827—829 (англ.)

Номограмма для в-в с куб. решеткой построена в ортогональных осях, по которым отложены значения «а» (параметр электролитич. ячейки) от 2,5 до 5,0 Å и значения $\lambda/2\sin\vartheta$ от 0,76 до 1,23 Å, где λ — длина волны, ϑ — угол отражения. В этих осях проведены прямые, наклон которых равен $h^2+k^2+l^2$ от 6 до 36. Перпендикулярно оси $\lambda/2\sin\vartheta$ проведены прямые, соответствующие $\lambda/2$ для $K\alpha_1$- и $K\alpha_2$-излучений разных антикатодов. Пересечение «а»-линий и (hkl)-линии вблизи $\lambda/2$-линии соответствует наивысшему углу диффракции. Для в-в с некуб. решеткой номограмма построена в ортогональных осях, по которым отложены значения межплоскостных расстояний d от 0,77 до 1,25 Å и значения $1/\sin\vartheta$. В этих осях построены прямые линии для значений $\lambda/2$. Номограмма для куб. решеток может быть использована для гексагональных и тетрагональных решеток путем изменения масштаба оси «а» и использования отражений типа (hko) или (ool). А. Б-З.

54908. Простой метод получения рентгеновских диффракционных картин при низких температурах. Уолуорк, Хардинг (A simple method of obtaining low-temperature X-ray diffraction photographs. Wallwork S. C., Harding T. T.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 5, 163—164 (англ.)

Сконструировано приспособление, позволяющее производить исследование кристаллов на рентгеновском гониометре при т-рах от —30 до—60°. В сосуд Дьюара, наполненный жидким воздухом, опускается электронагреватель. Холодный воздух, образующийся при кипении жидкого воздуха, через теплоизолированную резиновую трубку попадает на кристалл, укрепленный на головке гониометра и вместе с нею находящийся в герметич. сосуде с отверстиями для впуска и выпуска луча. Регулировка т-ры кристалла осуществляется путем изменения интенсивности кипения жидкого воздуха. Образования льда на поверхности кристалла не происходит. А. Б.-З.

54909. Универсальный проектор для кристаллоструктурного анализа. Филипс, Мак-Лаклан (A versatile projector for assisting in crystal structure determinations. Philips William Revel, McLachlan Dan, Jr.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 2, 123—128 (англ.)

Проектор дает возможность выполнять операции свертывания, с помощью которых можно получить проекцию Паттерсона $A(u, v)$, имея проекцию электронной плотности $\rho(xy)$, а также получить смешанную проекцию $(\rho(x, y))_M = A(u, v) + A(u + \Delta x_{jl}, v + \Delta y_{jl})$, имея проекцию Паттерсона и некоторые межатомные расстояния (их проекции Δx_{jl} и Δy_{jl}. Проектор позволяет оптически моделировать эти выражения с помощью двух непрозрачных экранов, на которых расположены отверстия в соответствии с проекциями атома на проекции электронной плотности. Д. Х.

54910. **Измерение расстояний между рентгеновскими рефлексами. Новый длиномер. Хоффрогге, Вейерер** (Abstandsmessung von Röntgeninterferenzen. Ein neues Längenmeßgerät. Hoffrogge Christian, Weyerer Hermann), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 9, 419—420 (нем.)

Описана конструкция длиномера, состоящего из перемещающейся с помощью микрометрич. винта стеклянной линейки с миллиметровыми делениями и индикатора с ценой деления 0,01 *мм*. Длиномер предназначен для измерения расстояний (без увеличения) между сильно размытыми и ассиметричными линиями и другими рефлексами неправильной формы и обеспечивает точность счета 0,01 *мм*. Р. Б.

54911. **Интегрирующий механизм для прецезионной камеры Бюргера. Уэлдон, Нордман, Паттерсон** (Integrating mechanism for the Buerger precession camera. Nordman Christer E., Patterson A. L., Weldon Alice S.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 690—692 (англ.)

Интегрирующее приспособление, аналогичное ранее описанной конструкции камеры Вайссенберга (Wiebenga E. H., Smits D. W., Acta crystallogr., 1950, **3**, 265), позволяет получать значения интегральных интенсивностей и фона для всех отражений. Описана техника работы с интегрирующим приспособлением и обсуждаются его достоинства и недостатки. А. Б.-З.

54912. **Практические результаты производственного контроля, полученные на аппаратуре прямого анализа фирмы «Радиосинтез». Использование в качестве линии сравнения пучка нулевого порядка, отраженного решеткой. Ханник, Ханс, Лакомбль** (Résultats pratiques de contrôle de fabrication obtenus à l'aide de l'appareillage d'analyse directe de Radiosynthèse. Utilisation du faisceau réfléchi par le réseau (ordre zéro) comme référence. Hannick A., Hans A., Lacomble M.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 637—645 (франц.; рез. англ.)

54913. **Новый метод приготовления образцов для порошкового рентгеноструктурного анализа. Холланд, Хед III, Уиттер, Хесс** (A new method for mounting samples for powder X-ray spectrometry. Holland H. D., Head III W. B., Witter G. G., Jr, Hess G. B.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7—8, 761—767 (англ.)

Разработана методика изготовления образцов Zr, обеспечивающая повторяемость углов 2θ у двух различных образцов из одного материала в пределах 0,003°. Для приготовления образцов использовался осадок, получавшийся отстаиванием в течение 25 мин. суспензии растертого Zr в метиловом спирте. Предварительно суспензия отстаивалась в другом сосуде в течение 5 мин. Аналогично получался осадок Si, служившего внутренним стандартом. Из осадков готовились новые суспензии, которые выливались в кювету с отполированным съемным латунным дном. Кювета покрывалась стеклянным колпаком для замедления испарения и устранения конвекционных токов в жидкости. После полного испарения метилового спирта (36 час.) дно с сухим осадком вынималось и помещалось непосредственно в спектрограф Норелко для съемки на больших углах. Описывается техника измерения углов 2θ на этом приборе. Точность определения межплоскостных расстояний Zr составляла 0,015%. Работа выполнена в связи с исследованиями изменения структуры Zr под действием ядерного излучения. В. С.

54914. **Рентгеновская микроскопия. Никсон** (X-ray microscopy. Nixon W. C.), Research, 1955, **8**, № 12, 473—483 (англ.)

Обзор. Библ. 102 назв. А. Б.-З.

54915. **Простое применение техники угольных реплик для исследования под электронным микроскопом выбранных поверхностей. Брэдли** (A simple adaptation of the carbon replica technique for the examination of selected areas in the electron microscope. Bradley D. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 12, 430—432 (англ.)

Применение техники угольных реплик дает возможность исследовать под электронным микроскопом металлич. поверхности. При этом возможно изучение участка поверхности, просмотренного предварительно под оптич. микроскопом. Методика состоит в нанесении на образец пленки формвара. На нее кладется решетка, фиксирующая исследуемый участок поверхности. Решетка заливается слоем бедакрила. После отделения от образца на пленку формвара наносится слой угля. Формвар удаляется испарением под действием горячего воздуха, а бедакрил — растворением в хлороформе. Возможно многократное изготовление реплик с одного и того же участка поверхности. Метод был применен для исследования гравированной поверхности стали. Приведены фотографии, сделанные через оптич. и электронный микроскопы. Л. В.

54916. **Техника оттенения для электронной микроскопии. Возможная замена метода испарения в высоком вакууме. Билс, Лефкер** (Shadowing technique for electron microscopy — a possible substitute for the high-vacuum evaporation technique. Bills Alvin E., Lefker Robert), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 7, 901—903 (англ.)

Предлагается метод оттенения образца непосредственно в самом микроскопе. Для оттенения на объектной сетке, покрытой пленкой формвара, помещается капля суспензии TlCl, который под действием электронного пучка распыляется и оттеняет объект. Угол оттенения определяется при помощи шариков полистиролового латекса. Указывается, что этот метод уступает по качеству методу оттенения испарением в высоком вакууме. См. также Верцнер В. Н., Докл. АН СССР, 1947, **58**, 1031. А. Ф.

54917. **Исследование поверхностей при помощи электронного микроскопа. Калбик** (Surface studies with the electron microscope. Calbick C. J.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1954, **58**, Art. 6, 873—892 (англ.)

Обзор. Библ. 16 назв. А. Б.—З

54918. **Микрофотография. Бернхард** (Mikrophotographie. Bernhard Paul), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 23, 2—3,5 (нем.)

Популярная статья. А. С.

54919. **Вискозиметрия, источники погрешностей и поправки при капиллярном способе измерения вязкости ньютоновских жидкостей. Проект стандарта. Ноябрь 1955. DIN 53012. Пояснения. Гёттнер** (Viskosimetrie Fehlerquellen und Korrekturen bei der Kapillarviskosimetrie Newtonscher Flüssigkeiten. Normen-Entwurf November 1955. DIN 53012.— Erläuterungen. Göttner G. H.), DIN — Mitt., 1955, **34**, № 10, 399—403, 398 (нем.)

Кратко рассматриваются следующие погрешности: 1) Допускающие введение поправки: на кинетическую энергию (поправка Гагенбаха) и на приток у входа в

капилляр (поправка Буссинеска). на капиллярное поднятие жидкости; на тепловое расширение капилляра и мерного сосуда; на гидростатич. давление измеряемой жидкости; на наклон вискозиметра; на изменение географического пункта (изменение *g*); на показания секундомера; на неточные термостатирование и измерение т-ры. Для погрешностей, вызванных этими факторами, приводятся поправочные ф-лы. 2) Погрешности, не допускающие введения поправки: на турбулентность потока; на длину потока в капилляре; на остаточный объем жидкости; на теплоту трения; на лучистую теплоту. В отношении этих погрешностей указываются те условия, которые должны быть соблюдены при измерениях для того, чтобы соответствующая погрешность стала ничтожно малой. 3) Случайные погрешности, зависящие от наблюдателя. А. К.

54920. Измерение вязкости клея. Рольф (Het meten des viscositeit van lijmen. Rolff R.), Plastica, 1953, **6**, № 5, 206—207 (голл.)

Кратко описан ротационный вискозиметр для измерения вязкости термообработанных клеев из искусств. смол. А. С.

54921. Приготовление разбавленных растворов полихлорвинила в циклогексаноне для вискозиметрии. Менчик, Ланикова (Příprava zředěných cyklohexanonových roztoků polyvinylchloridu pro viskosimetrii. Menčík Z., Lániková J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 9, 1398—1400 (чеш.)

Установлено, что свежеприготовленные р-ры полихлорвинила в циклогексаноне, применяемые для определения мол. веса полимера, необходимо нагревать до 80—100° (5—10 мин.), что устраняет изменение их вязкости со временем и улучшает воспроизводимость определений. L. Matoušek.

54922. Комбинированный прибор для измерения вязкости и температуры плавления. Бубырева Н. С., Чмутов К. В., Маркин Б. И., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 355—357

Прибор предназначен для измерения вязкости и т-ры плавления жидкостей, имеющих электропроводность $\geqslant 1 \cdot 10^{-5}$ *ом*. Вязкость определяется по методу истечения из капилляра. Время истечения заданного объема жидкости определяется с помощью электрич. сигнальной системы. Т-ра в приборе устанавливается нагреванием или охлаждением теплообменной жидкости, циркулирующей в рубашке прибора. Измерение т-р (от —50 до +50°) производится дифференциальной термопарой, а запись термограмм—с помощью регистрирующего пирометра Курнакова. Эксперим. результаты показывают, что отклонение величин вязкости р-ров NeaCl, $ZnSO_4$, NaJ и $Pb(NO_3)_2$, полученных на описываемом приборе, от литературных данных составляет $\leqslant 0,16\%$. В. Л.

54923. Денситометр. Шеллер (Densitometer. Scheller C. B.), Chimia, 1955, **9**, № 2, 48 (нем.)

Кратко описаны два прибора фирмы «Photovolt Corporation New York» для фотометрирования спектрограмм и бумаги при хроматографии и электрофорезе. В денситометре модель 425 применены фотоэлемент с запирающим слоем и микроамперметр. Бумага просвечивается узким пучком света шириной 1 *мм*. Для удобства работы на салазки, транспортирующие исследуемую ленту, прикрепляют лист миллиметровой бумаги, на которой наносят точки по показаниям прибора. Денситометр модель 525 — более сложный прибор. В нем применены фотоэлемент с внешним фотоэффектом и электронный усилитель. Фотоэлемент выносной, что дает возможность фотометрировать широкие листы бумаги. Имеется приставка для работы с отраженным светом. Исследуемая бумага передвигается мотором. Чувствительность прибора может быть повышена путем замены фотоэлемента на фотоумножитель. Оба прибора работают от сети переменного тока. И. И.

54924. Об измерении истинной плотности. Маричич (O mjerenju prividne specifične težine. Maričić Siniša), Arhiv kemiju, 1954, **26**, № 1, 51—52 (словац.; рез. англ.)

Описана конструкция пикнометра, в котором наполнение ртутью производится под вакуумом. При таком способе заполнения ртуть обволакивает в-во без образования воздушных пузырьков. Для подбора размеров пикнометра взвешивание производится на весах с чувствительностью 0,01 *г*. Точность определения плотности таким пикнометром 0,1%. А. Б.-З.

54925. Использование найлона в гигрометрах. Винд (Nylonelementen als vochtmeters. Wind G. P.), Landbouwkund. tijdschr., 1955, **67**, № 8, 540—551 (голл.)

54926. Методы измерения низкого давления с помощью газового разряда в поперечном магнитном поле. Хефер (Methoden zur Messung niedriger Gasdrucke mit Hilfe der selbständigen Gasentladung im transversalen Magnetfeld. Haefer R.), Acta phys. austriaca, 1955, **9**, № 3-4. 200—215 (нем.)

Разобраны 4 метода измерения давления с помощью газового разряда в поперечном магнитном поле: 1) измерение магнитной индукции, при которой происходит зажигание разряда для данного напряжения; 2) измерение потенциала зажигания газового разряда при данной магнитной индукции; 3) измерение текущего при разряде тока для данных величин напряжения на аноде, добавочного сопротивления и магнитной индукции; 4) измерение напряжения на электродах при горящем разряде для данных значений анодного напряжения, добавочного сопротивления и магнитной индукции. Комбинацией этих методов удается охватить область давлений 10^{-1}—10^{-8} *мм* рт. ст. Были исследованы 3 типа манометрич. трубок с цилиндрич. катодом и аксиально расположенным анодом с различным отношением диаметра катода к его длине. Чтобы исследовать влияние наполняющего газа, были использованы аргон, воздух и водород. Л. М.

54927. Нулевой метод измерения низких давлений. Амзель, Витвер (Eine Nullmethode zur Messung niedriger Dampfdrucke. Amsel Otto, Wittwer Gerhard), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 1, 20—24 (нем.)

Прибор состоит из двух термостатированных камер (K_1 и K_2), разделенных слабонатянутой мембраной диам. ~6 *см* из натурального каучука толщиной $6,5 \cdot 10^{-4}$ *см*. Мембрана связана с зеркалом от зеркального гальванометра, подвешенным на стальных проволочках. Перед измерением K_1 и K_2 откачиваются до $2 \cdot 10^{-}$ *мм* рт. ст., затем в K_1 вводится исследуемое в-во. Благодаря разности давлений в K_1 и K_2 мембрана прогибается и поворачивает зеркало. Впуская в K_2 воздух, выравнивают давление в K_1 и K_2 до возвращения зеркала в исходное положение. Выравнивающее давление в K_2 измеряется любым подходящим прибором. Предложенный прибор позволяет измерять давл. 760—$2 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. в интервале т-р 20—200° с чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. А. Л.

54928. Микроманометр нового типа. Маурер (Nový typ mikromanometru. Maurer K.), Strojírenství, 1955, **5**, № 12, 949—951 (чеш.; рез. русс.)

Обзор методов измерения малых давлений. Описаны основные типы микроманометров. Обсуждены затруднения, обусловленные сложностью и чувствительностью приборов. Приведен новый тип усовершенствованного манометра и указаны его преимущества. Дана схема манометра, состоящего из двух сосудов, наполненных жидкостью и соединенных между собой капиллярной трубкой с воздушным пузырьком. Движение пузырька в капилляре является показателем разности

давлений в двух секциях манометра. Резюме автора.

54929. **Радиохимическая лаборатория. Де-Миранда** (O laboratório de radioquimica. De Miranda Luiz Inacio), Engenharia e quim., 1954, 6, № 1, 10—12 (порт.)

54930. **Проблемы, возникающие при эксплуатации источника гамма-излучения с активностью 10 *ккюри*. Нихемайас, Браунелл, Мейнк, Хармер** (Problems encountered in routine use of 10 kilocurie, gamma-radiation source. Nehemias John V., Brownell L. E., Meinke W. W., Harmer D. E.), Amer. J. Phys., 1954, **22**, № 8, 511—516 (англ.)

При эксплуатации описанного ранее источника излучения (РЖХим, 1956, 51247) найдено, что пластмассовый цилиндр, в котором находились кольца радиоактивного Co, разрушился в течение 4 месяцев. Он был заменен на цилиндр из сплава 2S, изолированный от стальной плиты подъемника пластмассовой прокладкой. Показано, что вода в колодце, где хранился источник, подщелачивается вследствие разъедания бетонных стенок. Для уменьшения подщелачивания вода была заменена разб. фосфатным буферным р-ром, и при повышении pH р-р пропускался через катионообменник, в котором pH снижался до нейтрального. Al-оболочка кобальтовых колец не корродирует в этих условиях. На основании ионизационных измерений и ферросульфатной дозиметрии обнаружено, что активность источника равна ~ 3 *ккюри*. Л. Б.

54931. **Прибор для полива ядерных пластин, применяемых при авторадиографии. Эдуардс** (Nuclear plate coating device for audioradiography. Edwards Leon C.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 515—516 (англ.)

Описывается прибор для полива ядерных пластинок, употребляемых при нейтронной терапии опухолей мозга, для регистрации по методу контактной авторадиографии α-частиц, испускаемых опухолью (в которую предварительно были введены B и Li). Прибор позволяет наносить эмульсионные слои желаемой толщины на стеклянную или люцитовую подложку, а также на предварительно подготовленные гистологич. срезы. З. М.

54932. **Прибор для обезгаживания образца и измерения его активности при помощи счетчика с текущим рабочим газом. Хикки** (Flow counter sample changer with positive outgassing. Hickey Frederick C.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1530 (англ.)

Исследуемое в-во, меченное радиоактивным C^{14}, помещается в одну из четырех камер вертикального барабана (Б). Поворотом Б на 1/4 окружности камера с образцом соединяется с вакуумом для удаления воздуха, паров воды и других загрязнений, мешающих работе счетчика. Следующий поворот Б на 1/4 соединяет камеру с рабочим газом (99% He и 1% изобутана) для промывки образца и следующий поворот соединяет образец с Г.— М.-счетчиком с проточным рабочим газом. Скорость течения рабочего газа регулируется побулькиванием через минер. масло. Анод счетной камеры изготовлен из W-проволоки диам. 0,05 *мм*. При потенциале анода 1250 *в* длина плато 250 *в*, которая увеличивается на 7,6% при увеличении потенциала на каждые 100 *в*. А. Б.-З.

54933. **Физика сцинтилляционного счетчика. Гарлик** (The physics of the scintillation counter. Garlick G. F. J.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 10, 369—371 (англ.)

Обзор. А. С.

54934. **Новый проточный счетчик.** (New counter tube for gas counting techniques.), Atomics, 1954, **5**, № 5, 157 (англ.)

Описывается конструкция проточного счетчика, применяемого для анализа радиоактивного бутана. А. С.

54935. **Поведение счетчиков Гейгера — Мюллера со стеклянной оболочкой и внешним графитированием под действием интенсивного γ-облучения. Блан** (Comportement sous irradiation γ intense des compteurs Geiger—Müller à parois de verre et graphitage externe. Blanc Daniel), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 8—9, 681—687 (франц.)

См. РЖФиз, 1956, 15836.

54936. **Сцинтилляционный счетчик α-частиц с ручным и ножным управлением. Сьюлит, Сондерс** (A scintillation—type alpha hand and foot counter. Sulit R. A., Saunders G. T.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts., 1954, LRL-141, 16 p. (англ.)

Основной частью является сцинтилляционная детекторная головка. В ней используется Ag, активированное сульфидом цинка, распыленное на люцитовой панели, металлич. светозащитный экран, а в качестве оптич. среды — воздух. Свет от сцинтилляций попадает на фотоумножитель. Импульсы с фотоумножителя попадаются на 3-каскадный предусилитель, затем на стандартный усилитель и регистратор. Переход от люцитовой панели к фотоумножителю сделан в виде конуса. Показано, что цвет внутренней поверхности конуса влияет на показания прибора: для хромированного и черненого конусов эффективность от центра к краям снижается, а у белого изменения эффективности не заметно. Также выяснена зависимость эффективности от оптич. плотности ZnS, нанесенного на 6-*мм* люцит. Прибор допускает переход с ручного на ножное управление. Л. М.

54937. **О дозиметрии радиоактивных препаратов при помощи кристаллов антрацена (сравнительные измерения). Зоммермейер** (Über die Dosierung radioaktiver Präparate mit Anthrazen-Kristallen (Vergleichsmessungen). Sommermeyer Kurt), Strahlentherapie, 1954, **95**, № 3, 424—431 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что кристалл антрацена (КА) пригоден для дозиметрии, если флуоресценция в нем не зависит от свойств радиоактивного излучения и полностью исключено влияние излучения Черенкова. Для облегчения юстировки предложено помещать КА в кармане из 0,03-*мм* тролитуловой фольги, вставленном в отверстие измерительной кюветы. Измерены: поглощение излучения р-ра Sr^{90} в целлоне при толщине слоя 0—4 *мм* (КА 0,7 × 1,0 × 2,0*мм*); распределение доз в воздухе радиевой монель-трубки диам. 2,5 *см* (высокий КА 0,5 × 1,0 *мм*), от Ra-препарата с 035-*мм* Pt-Ir-стенкой и от плоского радиевого монель-препарата. Найдено, что флуоресценция при контакте КА с поверхностью плоского радиевого монель-препарата в 2 раза больше, чем при контакте с радиевой монель-трубкой (4672 рентген/час ± 7% и 2336 рентген/час). Указано, что толщина КА не играет заметной роли, если ход распределения доз внутри КА линеен. В противном случае следует применять более тонкий кристалл. А. Л.

54938. **Методы и аппаратура для обнаружения и исследования излучений при ядерных реакциях. Печияре** (Методи и уреди за откривање и испитување на зрачењата што ги следат јадрените претворувања. Печијаре Ордан), Посебни изд. Природно-матем. одд. Филоз. фак. Ун-т Скопје, 1954, кн. 6, 1—98 (макед.)

54939. **Фотоэмиссионные приемники для далекой ультрафиолетовой области. Фотоэмиссионные ячейки и электронные умножители.** (Réalisation de récepteurs photoémissifs pour l'ultraviolet lointain. Cellules photoémissives et multiplicateurs d'électrons.) Rev. gén. électr., 1954, **63**, № 2, 71—96 (франц.)

54940. Применение фотоумножителей RCA 1P 28 для регистрации малых интенсивностей света. Бусхотен, Милац, Смит (The application of (RCA 1P 28)-photomultiplier tubes to the detection of weak light intensities. Boeschoten F., Milatz J. M. W., Smit C.), Physica, 1954, **20**, № 3, 139—156 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 12686.

54941. Фосфóры и фотоумножители. (Phosphors and photomultipliers.), Nucleonics, 1954, **12**, № 3, 26—28 (англ.)

Обзор. А. Б.—З.

54942. Абсолютный водяной калориметр для измерения интенсивности потоков лучистой энергии. Уиллоуби (Absolute water flow calorimeter for the measurement of intense beams of radiant energy. Willoughby A. B.) Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 7, 667—670 (англ.)

Описан прибор для измерения интенсивности потоков лучистой энергии от 5 до 300 *кал см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Калориметр состоит из двух идентичных, цилиндрич., зачерненных изнутри приемников, омываемых водой. Каждый из приемников имеет электрич. нагреватель. Дифференциальный термоэлемент измеряет разность т-р потоков воды, вытекающих из приемников. Один из приемников подвергается действию излучения, а второй нагревается электрич. током до тех пор, пока т-ры вытекающих потоков воды не станут равными. Затем функции приемников взаимно меняются. Плотность потока лучистой энергии выражается непосредственно через электрич. мощность, рассеиваемую в приемнике. Погрешность измерений $\pm$ 2%. В. К.

54943. Установка Национального бюро стандартов для экспериментов по адиабатическому размагничиванию. Клерк, Хадсон (Installation for adiabatic demagnetization experiments at the National Bureau of Standards. Klerk D. de, Hudson R. P.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, №, 3, 173—184 (англ.)

Описана установка для получения и измерения абс. т-ры в интервале 1—0,001° K, а также проведения других исследований ниже 1°K. Низкие т-ры получаются с помощью жидкого гелия и адиабатич. размагничивания парамагнитной соли. Подробнее см. РЖФиз, 1955, 16272. И. К.

54944. Новая конструкция калориметра с вакуумной оболочкой для прецезионного определения теплосгорания. Эйткен, Боксалл, Кук (New design of a vacuum jacket precision combustion calorimeter. Aitken P. B., Boxall Helen L., Cook L. G.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 10, 967—970 (англ.)

Введение вакуумной оболочки в конструкцию прецезионного калориметра для определения теплот сгорания (Dickinson, Nat. Bur. Standards Bull, (1914—1915), 11, 189 позволило снизить тепловые потери с 0,0024 до 0,0004 град/мин на 1°. Показано, что отклонение результатов отдельных измерений по определению теплот сгорания графита $\leqslant \pm$ 1,5 : 10^3 от среднего значения. Указан путь для дальнейшего повышения точности измерений теплот сгорания путем замены материала бака калориметра (полированная латунь) на полированную медь, никель или хром.

А. Б.-З.

54945. Калориметрические измерения в бомбе. III. Определение теплоемкости (водного эквивалента) калориметрической системы. IV. Поправки. Баркер, Мотт, Томас (Studies in bomb calorimetry. III. Determination of the heat capacity (water equiwalent) of a bomb calorimeter system. IV. Corrections. Barker J. E., Mott R. A., Thomas W. C.), Fuel, 1955, **34**, № 3, 283—302, 303—316 (англ.)

III. Авторы предлагают заменить термин «водяной эквивалент» термином «эффективная теплоемкость» (ЭТ), поскольку последний отвечает физ. смыслу определяемой величины. Приводится ф-ла, позволяющая приводить найденные экспериментально величины ЭТ к стандартному значению при 25°. Подробно обсуждаются возможные источники погрешностей при определении ЭТ с использованием бензойной к-ты (неполнота сжигания бензойной к-ты, неправильное определение конца главного периода калориметрич. опыта и др.)

IV. При изучении топлив в калориметрич. бомбе предлагается учитывать следующие поправки: на охлаждение, на калибровку капилляра термометра, на образование H_2SO_4 («серная поправка»), на образование HNO_3 («азотная поправка»), на энергию зажигания и на коррозию (имеется в виду термохим. эффекты за счет коррозии отдельных частей бомбы под действием к-т, параллельно образующихся при сожжении топлив). Разбираются условия учета каждой поправки. Оцениваются различные методы вычисления поправки на теплообмен. При промышленном анализе топлив авторы рекомендуют вычисление поправки на охлаждение по Дикенсу. Показано, что «азотная поправка» может быть принята для большинства твердых и жидких топлив постоянной и равной 10,2 ($\pm$1,4) *кал* на 7500 *кал* выделенного тепла. Введение «азотной поправки», а также поправок на энергию зажигания и на коррозию излишне в том случае, если сожжение исследуемого в-ва и градуировка калориметра производятся в одинаковых условиях. Рассматривается влияние термохим. эффектов за счет присутствия в топливе хлора и за счет сульфатации золы. Часть II см. РЖХим, 1955, 39718. В. Т.

54946. Конструктивные изменения пирометра Н. С. Курнакова за 50 лет. Цуринов Г. Г., Изв. сектора физ-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1954, **25**, 19—25

Обзор. Библ. 5 назв. И. М.

54947. Термометр сопротивления для гелиевых температур. Паркинсон, Робертс (A resistance thermometer for use at helium temperatures. Parkinson D. H., Roberts L. M.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 6, 386—387 (англ.)

Предложен Cu-термометр сопротивления (ТС) для т-р 1,5—4,2°K, который отличается от ранее описанного (РЖХим, 1956, 39980) тем, что состоит из одного куска проволоки. Для устранения влияния сверхпроводимости проволока отжигалась при наличии по ее длине градиента т-р от 200 до 400°, для чего она наматывалась на помещенный в печь Cu-стержень диам. 1,2 *мм*, один конец которого охлаждался водой. В указанном диапазоне т-р характеристика линейна ТС. Точность измерений $\pm$0,02°K. Ю. Т.

54948. Трубчатая печь для температур до 1600°. Гомельский К. З., Дьячков И. Н., Родигина Э. Н., Старцев Д. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 4, 494.

Печь, предназначенная для определения теплоемкости при т-ре до 1600°, имеет два нагревательных каскада. Первый каскад изготовлен из жаропрочной керамич. трубы с внутренним диам. 25 и длиной 350 *мм* с нагревателем из трех секций Pt-Rh-проволоки диам. 0,5 *мм*. Второй каскад — охранный, окружает первый каскад и имеет нагреватель из нихромовой проволоки диам. 1,4 *мм*. Мощность второго каскада 0,8 *квт* при 900°. При 1625°, что достигается через 5—6 час. после включения печи, ток в каждой секции равен 7а. М. С.

54949. Применение жидкого пропана в качестве охладителя. Коккетт (Use of liquid propane as

refrigerant. Cockett A. H.), Nature, 1955, **175**, № 4461, 780 (англ.)

Сообщается о применении жидкого C_3H_8 как охлаждающей жидкости в низкотемпературных криостатах. Для предотвращения образования взрывоопасной смеси, получающейся в результате смешения с воздухом, приняты меры, устраняющие возможность снижения т-ры жидкого C_3H_8 до 82°K (точка росы воздуха). С этой целью жидкий C_3H_8 охлаждается жидким азотом лишь до 86°K. Образование взрывоопасной смеси благодаря растворению O_2 также не происходит, так как его растворимость в $C_3H_8 \sim 2\%$. Л. А.

54950. **Автоматический терморегулятор с термоконтрольным элементом. Каурковский В. И.** Тр. 1-го совещания по термографии, Казань, 1953, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 36—41

В основу терморегулирования положен принцип включения добавочного тока на нагреватель, контроль т-ры которого осуществляется термопарой. Касание горячего спая термопары со спиралью нагревателя делает терморегулятор очень чувствительным к изменению т-ры. Высокая чувствительность термопары позволяет использовать для регистрации тока обычный стрелочный гальванометр, в котором шкала заменена картонкой с отверстием, закрываемым при равновесной т-ре стрелкой гальванометра. Изменение т-ры вызывает смещение стрелки, что регистрируется фотоэлементом, расположенным под отверстием. Сигнал с фотоэлемента подается на тиратронное реле, включающее добавочный ток на обмотку нагревателя до установления первоначальной т-ры. Описываемый терморегулятор может использоваться вместе с пирометрич. установкой как для программного терморегулирования, так и для термостатирования. В. Л.

54951. **Использование пирометра Н. С. Курнакова при исследовании низкотемпературных фазовых превращений на микронавесках веществ. Равич Г. Б., Вольнова В. А., Цуринов Г. Г.**, 1954, **25**, 41—51

Разработаны методы совместной синхронной записи на пирометре Н. С. Курнакова при низких т-рах термограмм и дилатограмм при навесках образцов 0,1—0,01 *г*. Разработаны методы одновременного дифференциально-термического и микроструктурного исследования микрошлифов (сантиграммовые навески) при низких т-рах. Исследованы CCl_4, NH_4NO_3, 1,2-дисилэтан. И. М.

54952. **Газовый клапан. Папп** (Gas valve. Papp Cornelius A.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 12, 1224—1225 (англ.)

Описана конструкция электромагнитного клапана с ртутным затвором для автоматич. регулирования давления водорода при изучении р-ций в газовой фазе. К сердечнику соленоида прикреплена чашечка с ртутью, которая запирает доступ H_2 в систему. При прохождении тока через соленоид сердечник притягивается и чашка с ртутью опускается, открывая доступ H_2 в систему. Клапан управляется контактами анероидной коробки, поддерживая в системе давл. $6 \pm 0{,}05$ *мм* рт. ст. И. И.

54953. **Непрерывный метод записи продолжительности реакции. 1. Нагано** (反應時の連續記錄法. 1 永野幸雄), 醫學と生物學, Игаку то сэйбуцугаку, Med. and. Biol., 1953, **27**, № 4, 141—142 (япон.)

Предложен электрич. прибор для непрерывной записи продолжительности р-ции человека на световые и другие раздражения. Л. Л.

54954. **Применение свинцовой фольги в манометрах для определения давления взрыва. Гофман, Мейер** (Verwendung von Bleifolien für Meßdosen zur Bestimmung von Explosionsdrucken. Hofmann Wilhelm, Meier Günther), Z. Metallkunde, 1954, **45**, № 8, 508—510 (нем.)

Исследовалась пригодность применения в манометрах фольги из Pb с чистотой 99,99 и 99,94%, сплава Pb с 5% Sb и из Al (99%). В баллон, на котором был установлен манометр с пластинкой из исследуемой фольги, впускали азот. Определялось влияние продолжительности действия давления и т-ры на глубину выпуклости, образующейся на фольге. Мягкий Pb для этих целей не подходит: сплав Pb-Sb благодаря большей однородности его структуры дает лучшие результаты. Мембраны из Al-фольги менее чувствительны к продолжительности действия давления и т-ры, но из-за малой толщины в них резко сказывается механич. неоднородность. С. Ш.

54955. **Осциллографический полярограф. Аткинсон, Мак-Брайд** (An oscilloscopic polarograph. Atkinson G. F., McBryde W. A. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 7, 1272—1275 (англ.)

Аппаратура состоит из низкочастотного генератора, полярографа, усилителя, электронного переключателя, осциллографа и полярографич. ячейки. На ячейку подается переменное напряжение с генератора (4,1 *в*, 200 *гц*) и постоянное напряжение с полярографа. Суммарный сигнал с ячейки подается на усилитель и затем на электронный переключатель. На другой вход переключателя подается контрольный сигнал с генератора. Сигналы переключателя дают на экране осциллографа эллиптич. фигуру Лиссажу. Затем включается полярограф и усилитель сигналов ячейки. Потенциал, подаваемый с полярографа, увеличивается до тех пор, пока на экране не появится второй эллипс. С помощью фазосдвигающей цепочки можно добиться того, что оба эллипса совместятся. Затем ламповым вольтметром измеряется напряжение сигнала ячейки. Таким путем получены полярографич. потенциалы р-ров $CdSO_4$, $Cu(ClO_4)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ для конц-ий 0,001 *M*, находящиеся в согласии с литературными данными. Аппаратура упрощается при применении двулучевого осциллографа. Л. М.

54956. **Рассмотрение схемы и математическое обсуждение метода электрического измерения производных кривых с емкостно демпфированным гальванометром. Бербальк** (Die schaltungsmäßige und mathematische Behandlung der elektrischen Kurvenderivierung mit kapazitiver Galvanometerdämpfung. Berbalk H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 4, 576—584 (нем.)

Показано, что производные полярографич. кривые, схема для измерения которых с использованием гальванометра (Г) с емкостным демпфированием описана ранее (РЖХим, 1956, 47441), неизбежно искажены. Выведено ур-ние для тока, протекающего через Г: $i_2 = C_1R\,(di_d/dt) - (di_2/dt)\,(C_1R + C_1R_2 + C_2R_2) - C_1RC_2R_2\,(d^2i_2/dt^2)$, где C_1 — емкость конденсатора, включенного последовательно Г, R — сопротивление, включенное параллельно Г, R_2 — сопротивление Г, C — емкость конденсатора, демпфирующего Г. В этом ур-нии второй и третий члены справа описывают степень искажения кривых $[(di_d/dt), E]$ или $[(di_d/dE), E]$. Искажение кривых $[(di_d/dE), E]$ устранить целиком невозможно, но можно элементы схемы выбирать таким образом, чтобы члены, отображающие искажение, были небольшими. С. Ж.

54957. **Показывающий электронный pH-метр. Боронкаи, Юхас** (Közvetlenül mutató elektronikus pH-elektrométer. Boronkay Attila, Juhász Endre), Mérés és automatika, 1953, **1**, № 11, 301—305 (венг.)

Рассмотрено влияние входного сопротивления и сеточного тока ламп при измерении pH электронными

приборами. Описан pH-метр, собранный по мостовой схеме на лампах типа 1R5T вместо электрометрических. А. С.

54958. Недорогой и доступный ламповый электрометр. Оба, Такаги (簡易眞空管電位計 . 大庭政三, 高木克己), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Elektrochem. Soc. Japan, 1954, 22, № 1, 14—15 (япон.; рез. англ.)

Сообщается о ламповом электрометре, преимущества которого заключаются в простоте его регулировки, высокой стабильности и дешевизне. Колебания анодного напряжения автоматически компенсируются методом μ-баланса, а колебания напряжения подогрева катода — с помощью мостика Уитстона, состоящего из двух сопротивлений, триодной и диодной частей лампы DH-3. Приведены подробная электрич. схема лампового электрометра и кривые, характеризующие его работу. Л. А.

54959. Прибор для бумажной хроматографии. Валенсьяно (Dispositivo para cromatografía sobre papel. Valenciano Ovidio A.), Rev. Asoc. bioquím. argentina, 1954, 19, № 96, 319—324 (исп.)

Описана конструкция простого устройства для одно- и двумерной бумажной хроматографии. Л. А.

54960. Фотоэлектронный прибор для счета и измерения частиц аэрозоля. Гаккер, Роз (A photoelectronic instrument for counting and sizing aerosol particles. Gucker F. T., Jr, Rose D. G), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S138—S143 (англ.)

См. РЖфиз., 1956, 12493.

54961. Проект и конструкция фотоэлектрической установки для определения размеров микроскопических частиц. Хоксли, Блэккет, Мейер, Фицсиммонс (The design and construction of a photoelectronic scanning machine for sizing microscopic particles. Hawksley P. G. W., Blackett J. H., Meyer E. W., Fitzsimmons A. E.) Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S165—S173 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 12494.

54962. О конструкции окулярных сеток микроскопа, предназначенных для массового счета пылевых частиц. Гамильтон, Холдсуэрт, Уолтон (Factors in the design of a microscope eyepiece graticule for routine dust counts. Hamilton R. J., Holdsworth J. F., Walton W. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S101—S105 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 12480.

54963. Полевая минералогическая лаборатория «ЛМП1-ЛМП2 (конструкция В. В. Ложкина). Рожкова Е. В., Сб. научн.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 146—147

Лаборатория (Л) в сочетании с магнитом, бинокуляром и микроскопом (названные предметы в состав Л не входят) предназначена для проведения шлихового анализа и определения минералов с помощью паяльной трубки и капельных хим. р-ций в полевых условиях. Все принадлежности Л размещены в трех деревянных ящиках. Кол-во реактивов, содержащихся в Л, позволяет выполнить в полевых условиях до 600 анализов на следующие элементы: Ba, Be, B, V, Bi, W, Fe (окисное и закисное), Au, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Os, Pd, Pt, Hg, Pb, Ag, Sb, Ta, Nb, Te, Ti, P, F, Cr, Zn и Zr. Общий вес Л (вместе с оборудованием, но без реактивов) 22,4 *кг*. Ю. З.

54964. Полевой прибор для измерения температур естественных кипящих водоемов. Гарвич (A field instrument for measuring temperatures of natural boiling pools. Garvitch Z. S.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 7, 261—263 (англ.)

В приборе используется дифференциальный измерительный мост с двумя термисторами (Т). Один из Т помещен в гипсотермометр (Г), а второй заключен в измерительный зонд. Разница т-р в водоеме и Г определяется с точностью до 0,02° по величине разбаланса моста. Г представляет собой сосуд с ~20 *мл* H_2O, которая поддерживается при т-ре кипения с помощью электронагревателя. Для конденсации пара в Г используется воздушный холодильник. Прибор может быть использован после небольшого изменения как термометр сопротивления или высотомер. Ю. Т.

54965. Устройство для записи температуры, солености и глубины. Хамон (A temperature-salinity-depth recorder. Hamon B. V.), J. Conseil perman. internat. explorat. mer, 1955, 21, № 1, 72—73 (англ.)

Устройство состоит из агрегата, находящегося на корабле, и подводн. датчика, соединенных между собой бронированным кабелем. Датчик содержит генератор, частота сигналов которого зависит от отношения сопротивлений двух соседних плеч мостиковой схемы. Путем автоматич. переключения в различных комбинациях чувствительных элементов и постоянных сопротивлений генератор передает повторяющиеся каждые 30 сек. сигналы о хлорности, т-ре, глубине и два сигнала стандартной частоты. Принятые находящимся на корабле агрегатом данные записываются самопишущим потенциометром. Датчиком, измеряющим т-ру воды в пределах 0—30° с точностью ± 0,1°, служит термистор. Хлорность в диапазоне 18,3—20,5% с точностью ± 0,03% определяется ячейкой электропроводности с платинированными Pt-электродами и температурной компенсацией. Для измерения глубины 0—1000 *м* с точностью ± 20 *м* служит манометр Бурдона, воздействующий на потенциометр. Л. А.

54966. Ртутный катод, применяемый для анализа в литейном производстве. Бибер, Вечержа (Rtutová kathoda při slévárenských rozborech. Bieber Boleslav, Večeřa Zdeněk), Slévárenství, 1955, 3, № 1, 19—21 (чеш.)

Описание принципов применения Hg-катода для отделения больших кол-в Fe при анализе стали и чугуна, условий электролиза, схемы включения, нескольких конструкций электролизеров и методов очистки Hg. С. Ж.

54967. Применение осциллографической полярографии в количественном анализе. IV. Прибор для измерения глубины зубцов на кривых. Кальвода (Použití oscilografické polarografie v kvantitativní analyse. IV. Přístroj pro měřené hloubky zářezů na křivkách. Kalvoda R.), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 759—762 (чеш.)

Описано устройство, позволяющее одновременно с кривой $(dV/dt, V)$ регистрировать и масштабную прямую, параллельную оси V. Зубцы на кривой $(dV/dt, V)$, которые являются функцией конц-ии деполяризатора, измеряют так: масштабная прямая совмещается с вершиной зубца в момент отрыва капли. Затем с помощью потенциометра, проградуированного по большому кол-ву стандартных р-ров, измеряется сдвиг масштабной прямой, пропорциональный конц-ии определяемого в-ва. Этот метод может быть использован при проведении контрольных серийных анализов. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 1075. P. Zuman.

54968. Количественный рентгено-дифракционный анализ смесей гидратов окиси алюминия. Терсьян. Усмен (Analyse quantitative à l'aide de la diffraction des rayons X, des mélanges d'hydrates d'alumine. Tertian Robert, Houssemaine Régine), Chim. analyt., 1954, 36, № 7, 182—186 (франц.)

Авторы указывают на неприменимость в рентгеновском колич. фазовом анализе съемки со столбика ввиду различной зависимости ослабления лучей, диффрагированных составляющими смеси, от состава ее и ввиду малой величины образца. Указанные недостатки устраняются при съемке по методу Де Вольфа (Wolf, Selected topics in X-ray cristallography, Amsterdam, 1951), состоящему в прохождении сходящегося, монохроматизированного изогнутым кварцевым кристаллом рентгеновского луча сквозь изогнутый вдоль цилиндрич. фокусирующей камеры образец. Угол падения луча подбирается таким, что перпендикуляр к образцу является биссектрисой угла между лучами, диффрагированными от различных составляющих смеси. Камера устанавливается так, что фокус лучей приходится на ее внутренней поверхности. Благодаря значительной длине фокальной линии камера разделена на 4 секции, в каждой из которых снимается отдельный образец. Дисперсия прибора 4 *мм/град.* В указанной камере по обычной методике колич. фазового рентгено-диффракционного анализа проводился анализ смесей байерит-богемит и байерит-гидраргиллит, причем показано, что точность метода 2—3%, а чувствительность 1—2%. А. К.

54969. **Автоматический аппарат для сожжения, применяемый при определении серы и галоидов. Уайт, Пентер, Тейт, Брукс** (Automatic combustion apparatus for determination of sulfur and halogen. White Theodore T., Penther Carl J., Tait Philip C., Brooks Francis R.), Analyt, Chem., 1953, **25**, № 11, 1664—1668 (англ.)

Аппарат для сожжения органич. в-в, содержащих галоиды и S (Peters E. D. и др., Analyt. Chem., 1952, **24**, 710), полностью автоматизирован. Образец превращается в пар в токе N_2; сожжение происходит в токе O_2. С помощью термопары регистрируется кол-во тепла, выделяющееся при сожжении, и регулируется кол-во тепла, подводимого для испарения образца. Для определения S служат два абсорбера с р-ром H_2O_2. Для определения галоидов в абсорберы вводят р-р $Na_2CO_3 + H_2O_2$. N_2 подают со скоростью 400 *мл/мин*, O_2—2,5 *л/мин*. Звуковая сигнализация извещает об окончании сожжения; трубка автоматически охлаждается продувкой воздухом. С помощью струи воздуха переводят жидкость из первого абсорбера во второй и промывают его водой. SO_3 определяют титрованием р-ром NaOH, галоиды — по Фольгарду. Точность определения органич. в-в, содержащих $>5\%$ S или галоида $\geq 99\%$; при меньших конц-иях погрешность $\pm 0,03\%$. Автоматич. аппарат обеспечивает однородное сожжение и позволяет анализировать 15—25 проб за 8 час. Приведены общая и электрич. схемы аппарата. Л. А.

54970. **Аналитический ректификационный прибор для исследования малых количеств вещества. Телч** (Analitikai rektifikáló készülék kismennyisegü anyag vizsgálatához. Telcs Iván), Magyar kémik. lapja, 1954, **9**, № 8, 249—253 (венг.)

Приведены рисунки и описание лабор. ректификационного прибора, пригодного для разделения 25—40 *мл* жидкости, состоящего из куба и колонки внутренним диам. 6,2 ± 0,1 *мм* или 5,4 ± 0,1 *мм* с плотно прилегающей по всей высоте насадкой из намотанных на керн диам. 2,1 *мм* спиралей из проволоки диам. 0,2 *мм*; высота насадки 80 *см*. Куб и колонка нагреваются циркулирующей через их рубашки жидкостью; т-ра жидкости для нагрева куба на 30° выше т-ры кипения смеси в кубе, т-ра жидкости на выходе нагревателя колонки ниже т-ры кипения на 1°. Продукт отбирается в паровой фазе, флегма регулируется игольчатым клапаном (стальная игла, седло стеклянное). Скорость перегонки 50—60 *мл/час*, флегмовое число 100—200. Эффективность колонки >40 теоретич. тарелок. И. А.

54971. **Интерферометр—газоанализатор с фотографической записью. Цудзи, Хаттори, Намба** (寫眞記錄式ガス分析計．辻二郎，服部昌男，難波進)，科學研究所報告，Кагаку кэнкюдзё хококу Repts. Scient. Res. Inst, 1955, **31**, № 4, 302—309 (япон.) См. РЖХим, 1956, 51355.

54972. **Самозаписывающий интерферометрический газоанализатор. Намба** (干渉計型記錄式ガス分析裝置．難波進)，計測，Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, **5**, № 9, 438—443 (япон.; рез. англ.)

Описывается интерферометрич. газоанализатор, в котором монохроматич. луч, пройдя собирающую линзу и коллиматор, падает наклонно на грань прямоугольной стеклянной призмы. Преломленный луч пропускается через кювету с исследуемой газовой смесью (ГС), а отраженный — через кювету с эталонным составом. Далее оба луча системой призм направляются на 2 фотоумножителя, перед которыми установлены диафрагмы с узкой щелью. Одна из трехгранных призм, входящая в оптич. систему газоанализатора, может перемещаться рычажным механизмом с приводом от сервомотора (С), изменяя при этом оптич. длину пути лучей. С включается при появлении несбалансированного фототока вследствие изменения показателя преломления ГС при изменении ее конц-ии. Угол поворота С служит мерой изменения конц-ии. Чувствительность прибора (для смеси CO_2-воздух) ~0,01 об.%. Б. С.

54973. **Определение углекислоты в атмосфере. Углирж П., Кешнер Б.,** За соц. с.-х. науку (Прага), 1954, сер. А., № 1, 9—20

Описан переносный прибор для определения CO_2 в воздухе. Основными частями прибора являются резервуар, состоящий из расположенных параллельно и соединенных между собой трубок (Т) (внутренний диам. 10*мм*), мембранного насоса и промывалки с р-ром $Ba(OH)_2$ (0,02 н. р-р $Ba(OH)_2$ в 1%-ном р-ре $BaCl_2 \cdot 2H_2O$). При конц-ии CO_2 в воздухе 0,04—0,7% употребляют прибор с Т емк. 350 *мл*, при 0,02—0,2% CO_2—Т емк. 1 л. Поступившая в Т проба воздуха циркулирует не менее 8 раз в системе Т — насос — промывалка. По окончании поглощения CO_2 (7—10 мин. работы насоса) р-р из промывалки титруют 0,02 н. р-ром $H_2C_2O_4$ или HCl по фенолфталеину. Р-р $Ba(OH)_2$ хранят в резиновом баллоне и заполняют им промывалки без соприкосновения с воздухом. Результаты определения CO_2 очень точны. Т. Л.

54974. **Измерение быстро меняющихся давлений, в частности в газовых счетчиках. Верхаген, Велтман** (Het meten van snel wisselende drukken, in het bijzonder bij gasmeters. Verhagen C. J. D. M., Veltman B. P. T.), Het Gas, 1954, **74**, № 11, 243—246 (голл.; рез. англ.)

54975. **Резервуар для хранения и подачи газа под постоянным давлением. Грин** (A constant pressure gas storage vessel. Green G. W.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 6, 233 (англ.)

Резервуар емкостью ~1 *л*, служащий источником ионов для газогенератора Ван-де-Графа, состоит из цилиндра из стали, внутри которого находятся два жестко скрепленные поршня. В пространстве между поршнями поддерживается вакуум. Рабочий газ содержится в полости, образованной одним из поршней и днищем цилиндра. Для подачи газа в газогенератор во вторую полость, образованную вторым поршнем и другим днищем, подается сжатый воздух, вытесняющий с помощью поршней газ из первой полости. Возможность смешения газа с воздухом внутри резервуара

исключена благодаря вакуумному пространству между поршнями. Е. Р.

54976. Новые методы расчета газовых горелок. Грумер (New theories of gas-burning performance: calculating the old from the new. Grumer Joseph), Gas (Los Angeles), 1954, **30**, № 3, 47—51 (англ.)

Описываются методы расчета пределов срыва и проскока пламени в горелках различного диаметра на основании пределов стабильности пламени, выраженных в координатах: градиент скорости (сек.$^{-1}$) — состав газо-воздушной смеси (в % от стехиометрии). А. С.

54977. Вакуумная фильтрация без насоса. Кайола (Imusuodatus ilman imupumppua. Kajola Niilo), Suomen kem., 1955, **28**, № 5—6, 171 (фин.)

Вакуумная фильтрация без насоса достигается нагревом до кипения небольшого кол-ва р-рителя в колбе или пробирке и плотным закупориванием отверстия воронкой с фильтруемым р-ром после того, как пары наполнят сосуд. При охлаждении в колбе получается вакуум, достаточный для того, чтобы вызвать фильтрацию. Л. А.

54978. Малый вращающийся молекулярный дистиллятор. Иноуэ (回轉型小量分子蒸溜裝置 . 井上雄三), 化學の領域, Кагаку-но рёнки, J. Japan Chem., 1953, **8**, № 1, 61—64 (япон.)

54979. Приспособление для изготовления спиральных насадок для лабораторных колонок. Мерварт (Zařízení na výrobu spirálkové vyplně pro laboratorní kolony. Mervart Zdeněk), Chem. prumysl, 1955, **5**, № 6, 356 ((чеш.)

54980. Прямое фракционирование. Утцингер (Kurzweg-Fraktionierung. Utzinger Gustav Ed) Chem.-Ingr.-Techn., 1954, **26**, № 3, 129—131 (нем.)

Сконструирован стеклянный прибор для непрерывного фракционирования смесей, у которых парц. давление при т-ре охлаждающей жидкости и разрежении $\sim 10^{-3}$ *мм* рт. ст. выше 10^{-4} *мм* рт. ст. Фракционирование производится путем одновременного испарения и конденсации фракций определенного состава из тонкой пленки первичной смеси, текущей по стеклянному желобку с градиентом т-ры 10—20° на всю длину желобка. Желобок нагревался изнутри циркулирующим маслом. Конденсация фракций происходит на поверхности, окружающей желобок и охлаждаемой поступающей жидкостью. Фракционируемая смесь предварительно обезгаживается при вакууме 10—12 *мм* рт. ст., а прибор откачивается до 10^{-4}—10^{-7} *мм* рт. ст. В данном приборе сведены к минимуму потери от разложения смесей. А. Л.

54981. Приспособление для регулирования флегмового числа у ректификационной колонны. Якоб (Eine verbesserte Vorrichtung zur Regelung des Rücklaufverhältnisses bei Rektifikationskolonnen. Jakob R. H.), Chimia, 1954, **8**, № 8, 195—196 (нем.)

Приспособление представляет собой высокоэффективный обратный холодильник. Отбор дистиллата регулируется шаровым вентилем. При работе без отбора жидкость стекает с поверхности охлаждения в промежуточный резервуар и через сифон поступает обратно в колонну. В дно резервуара вварена сливная трубка, запираемая герметичным шаровым вентилем. При открытии вентиля отбирается весь дистиллат, при закрытии — колонна работает без отбора. Уплотняющий шар насажен на стеклянный стержень, противоположный конец которого снабжен железным наконечником. Ход стержня регулируется с помощью электромагнита. Вентиль уплотняется за счет столба дистиллата. Н. Н.

54982. Лабораторная центрифуга для низких температур. Риккобони, Фоки, Феррари, Тальявини (Centrifuga da laboratorio per basse temperature. Riccoboni L., Fochi N., Ferrari E., Tagliavini G.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 1, 11—14 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описана лабораторная центрифуга на 4 патрона общей емкостью 200 *мл*, работающая со скоростью 3500 об/мин в температурных пределах от —20 до —70°. Ротор помещается в герметически закрывающемся кожухе-термостате. Хладоагентом служит твердая CO_2, буферной жидкостью — пентан или спирт. Приведены подробные схемы терморегуляторов с термистором и тиратроном, стабилизирующие т-ру в пределах ± 1,5° и термисторно-тиратронная схема, управляющая режимом вращающего мотора. Н. К.

54983 К. Новые химические материалы в вакуумной технике. Кёрёши (A vákuumtechnika új vegyi anyagai. Körösy László. Bp., 1954, 97l., 12.—ft.) (венг.)

54984 П. Люминесцентный экран для катодно-лучевых трубок. Санабриа, Тейлор, Браунинг (Luminescents screen for cathode—roy tubes. Sanabria Ulises A., Taylor Warren G., Browning Earl Z.) [American Television, Inc.] Пат. США 2634217, 7.04.53

Предлагается для люминесцентных экранов катодно-лучевых трубок использовать смесь частиц с добавлением MgO или Ti_2O_3 в кол-ве 5—100% по весу от других люминесцирующих материалов. А. С.

54985 П. Устройство для получения света. Земмлер (Vorrichtung zur Erzeugung von Licht. Semmler Alois) [«Watt» Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G.]. Австр. пат. 176609, 10.11.53

Источник света состоит из двух плоских электродов с люминесцирующей диэлектрич. прокладкой между ними. Один из электродов изготовлен из проводящего синтетич. высокополимерного соединения и является прозрачным. Г. Я.

54986 П. Оптический газоопределитель с использованием репродуктивной диффракционной решетки. Утида (複製廻析格子を使用せる光學的ガス検定裝置 . 内田茂男), Япон. пат. 891, 3.03.53 [Нихон Кагаку Соран, 1953, **27**, № 5, 648 (япон.)]

Прибор предназначен для определения плотности газов. Два пучка света, разделенные диффракционной решеткой, проходят через две кюветы с исследуемым и стандартным в-вом и вновь собираются на диффракционную решетку. Так как решетки используются только на отражение, то материал их не имеет значения и эти решетки могут быть изготовлены по методу реплик. А. С.

54987 П. Метод и прибор для определения точки замерзания жидкостей. Дикки (Method and apparatus for determining the freezing point of liquids. Dickey John W.) Пат. США 2633736, 7.04.53

Прибор состоит их холодильной камеры с термометром, чувствительный элемент которого окружен исследуемой жидкостью, и дилатометра с упругой мембраной; с помощью последнего определяется момент замерзания жидкости. А. С.

54988. П. Газоанализатор для непрерывного контроля топочных газов. Челле (Gasanalysapparat för kontinuerlig kontroll av sammansättningen av exempelvis rökgaser. Källe K. T.), Швед. пат. 143190. 1.12.53

Газ из дымохода отсасывается шестеренным насосом через жидкий поглотитель, резервуар с обогреваемым капилляром и конденсатор. Мерой состава газа служит перепад давления, фиксируемый U-образным манометром, соединенным с дымоходом и всасывающим патрубком насоса. А. С.

54989 П. Газоанализатор для многокомпонентных газовых смесей. Ричардсон (Gas analizer for plurol mixtures. Richardson Robert D.) Пат. США 2633737, 7.04.53

Предложен электрич. газоанализатор, основанный на сравнении теплопроводности исследуемой и стандартной газовых смесей. А. С.

54990 П. Ареометр, предназначенный для того, чтобы без дополнительных устройств при измерении удельного веса жидкости показывать удельный вес, приведенный к определенной нормальной температуре. Тилерс, Вигрен, Клессон (Areometer, avseddatt utan kompenserande tillsatsanordningar vid mätning av en vätskas specifika vikt angiva den till en viss normaltemperatur reducerade specifika vikten. Thielers E. M., Vigren S. D., Claesson P. H. E.) Швед. пат. 140833, 16.06.53

Корпус ареометра изготовлен из материалов с такими коэфф. расширения, что термич. увеличение объема корпуса ареометра существенно не отличается от термич. расширения измеряемой жидкости. М. Т.

54991 П. Подсодержащие поляризующие пластины. Оикава (Iodine-containing polarization plates. Oikawa Noboru) [Chiyoda Optical Industries Co.]. Япон. пат. 1431, 17.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 540 (англ.)]

Водный р-р 10%-ного поливинилового спирта 30 ч., 2%-ного KJ и 1%-ного J — 5ч. и 3%-ной H_2SO_4 — 5 ч. смешивают при 50° и наносят на плоскую стеклянную пластину и высушивают при 25—30°. Пленку делают тонкой пропусканием ее через вальцы при 50° при относительной влажности 90%. В. Б.

54992 П. Реакционные сосуды. Келле (Reaction containers. Koelle Otto) [Bronwill Scientific, Inc.] Пат. США 2699378, 11. 01. 55

Реакционный сосуд представляет собой колбу с плоским дном и цилиндрич. стенками из стекла или другого немагнитного материала. В колбу наливается одна из реагирующих жидкостей. Вторая жидкость, помещенная в небольшой стаканчик со сферич. дном, выполненным из магнитного материала или из стекла с впаянным в стенку кусочком железа, вносится в колбу и удерживается в вертикальном положении магнитом, расположенным снаружи колбы. При удалении магнита стаканчик падает и жидкости перемешиваются. Е. Р.

54993 П. Автоматический аппарат из стекла для дистилляции воды. Кульман (Selbsttätiger Wasser-Destillier-Apparat aus Glas. Kullmann Werner W.) Пат. ФРГ 925018, 10.03.55 [Glastechn. Ber., 1955, 28, № 4, P17 (нем.)]

Автоматический аппарат из стекла или кварца с регулятором уровня имеет холодильник и все приспособления для регулирования расположения внутри аппарата, который не имеет снаружи хрупких деталей. В. К.

54994 П. Склянки для химикалий. Хюбшер (Chemikalienflasche. Hübscher Martin). Пат. ГДР 3697, 1. 07. 53

Предложены склянки для жидких хим. в-в с пробками-колпачками, пришлифованными к наружной стороне горловины. На шлифе горловины проделаны отверстие и спиральная выточка, облегчающие открывание пробок. А. Л.

См. также: Газы и жидкости 53853. Адсорбция 54102. Дозиметр 16138Бх. Электрофорез 16137Бх. Стекл. электрод 55215. Др. вопросы 53862, 53957, 5432, 54133, 56453; 16135Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

54995. Перспективное развитие химической промышленности в Югославии. Раджснович (Perspektivni razvoj hemiske industrije u Jugoslaviji. Radenovic Jvan), Tehnika, 1955, **10**, № 11, 1632—1636 (серб.)

Обзор. Перспективы развития добычи угля, произ-ва S, C_2H_5OH, продуктов коксования, продуктов переработки древесины, H_2SO_4, фосфорных и азотных удобрений, инсектицидов, искусств. волокна, CaC_2, хлора, пластмасс, лекарств и т. д. А. С.

54996. К теоретической и экспериментальной разработке проблем химической технологии. Фукс (Zur theoretischen und experimentellen Behandlung von Problemen in der Chemischen Technologie. Fuchs W.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 3, 131—138 (нем.)

Обзор работ Химико-технологического ин-та Высшей технич. школы в Аахене (большая часть работ по технологии органич. в-в). Г. Р.

54997. Лейпцигская весенняя ярмарка 1955 г. I. Тяжелая химическая промышленность. Нёйштедт. II. Фармацевтическая промышленность. Кирстен. III. Новости лабораторной техники. Крелль. IV. Оборудование и установки химической промышленности. Блаухут (Die Leipziger Frühjahrsmesse 1955 I. Allgemeine chemische Industrie. Neustädt M. II. Die pharmazeutische Industrie. Kirsten W. III. Neuentwicklungen der Laboratoriumstechnik. Krell E., IV. Ausrüstungen und Anlagen für die chemische Industrie. Blauhut W.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 6, 349—350; 350—352; 353—356; 357—358 (нем.)

Обзор химикалиев, лабор. и технич. оборудования. В. У.

54998. Радиоактивные изотопы и их применение в промышленности. Аркушевский (Izotopy promieniotwórcze i ich zastosowanie w przemyśle. Arkuszewski Mieczysław), Przegl. mech., 1955, **14**, № 10, 315—318; № 11, 357—359 (польск.)

Обзор исследований. Приводится описание применяемой аппаратуры и радиоактивных изотопов в пром-сти (радиография, измерение плотностей, толщин и т. д.). Применение меченых атомов в металлургич. и хим. пром-сти (в целях определения загрязнений, изучения роли катализаторов в р-циях). Библ. 5 назв. С. Я.

54999. Радиоактивные изотопы в технике. Шарф (Izotopy promieniotwórcze w technice. Scharf Waldemar), Przegl. techn., 1955, **76**, № 11, 379—382 (польск).

Обзор методов использования радиоактивных изотопов в технике. Указаны перспективы применения изотопов и перечислены области их применения в польской пром-сти. С. Я.

55000. Новое применение промышленных отходов.— (New uses for industrial waste materials.—), Chem. and Process Engng, 1955, **36**, № 3, 86—87 (англ.)

Указаны возможные направления утилизации отходов лесохим. пром-сти и сталеплавильных печей. Л. М.

См. также: 53865

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

55001. Сера и серная кислота в Индии. Кейн (Sulphur and sulphuric acid in India. Kane G. P.), Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1953—1954, 6, 7—16 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 19725

55002. Завод фирмы Сольвэ.—(Solway chemicals.—), Electr. J., 1955, 155, № 23, 1851—1853 (англ.)

Приведено краткое описание з-да в Уайтхевне (Англия), получающего H_2SO_4 и цемент из ангидрита, и подробное описание установленного на з-де электрооборудования. Г. Р.

55003. Очистка газа от сероводорода и производство серной кислоты. Бюл. Центр. ин-та информ. М-во черн. металлургии СССР, 1955, № 23, 6—11

Пущенная в 1953 г. на Макеевском коксохимическом з-де установка очистки коксового газа, производительностью 60 000 *м³/час*, работает по вакуум-содовому методу. Газ после бензольных скрубберов, содержащий ~19—20 *г/м³* H_2S, проходит последовательно 2 скруббера (с деревянной хордовой насадкой), орошаемые 5%-ным р-ром соды (3,6 *л/м³* газа); т-ра улавливания 31°; содержание H_2S в газе после очистки ~2—3 *г/м³*. Степень очистки газа от H_2S и HCN 89%, от CO_2 10,7%. Из 1-го скруббера насыщ. р-р (H_2S 5 *г/л*) подается через верхние секции холодильников-конденсаторов (где нагревается до 50° за счет тепла конденсации водяных паров из газов, выходящих из регенератора), теплообменники р-ров и решофер (где нагревается до 65° глухим паром) на 3-ю верхнюю тарелку регенератора, работающего под разрежением (вверху) 622 *мм* рт. ст. и имеющего циркуляционный подогреватель р-ра. Выделяющиеся газы (H_2S 87,2%, CO_2 10%, HCN 1,2%, воздуха 1,6%) и водяные пары отсасываются через холодильники-конденсаторы вакуум-насосом и подаются на установку мокрого катализа. Выход H_2S при регенерации р-ра 98,7%, степень десорбции 62%. Регенерированный р-р (H_2S 1,85 *г/л*) с т-рой 69° подается через теплообменники и холодильники обратно в скрубберы. Приведены расходные коэфф. В течение года эксплуатации коррозия оборудования не наблюдалась. H_2S (890 *м³/час*) под давл. 500—600 *мм* вод. ст. сжигается в печах с 2 горелками; газы (SO_2~7%) охлаждаются с 1000° до 440—450° в котле-утилизаторе или в теплообменниках, охлаждаемых воздухом, и проходят в контактные аппараты с 3 слоями Ba—W катализатора (степень контактирования 95—96%). Затем газы с т-рой 400° поступают в абсорбционную башню с насадкой из керамич. колец, которая орошается 92—94%-ной H_2SO_4 с т-рой на входе 50°, на выходе 80°; в башне выделяется 65—70% образующейся к-ты, остальная осаждается в электрофильтре. Степень абсорбции (суммарная) 99,5—99,9%. К-та содержит 92,5—95,5% H_2SO_4 и 0,1% окислов N (при содержании 0,3—0,8% HCN в H_2S). При снижении т-ры в печах до 800—850° содержание окислов N в к-те снижается до 0,05—0,06%. Г. Р.

55004. Очистка коксового газа от сероводорода и производство серной кислоты на Макеевском коксохимическом заводе. Литвиненко М. С., Талалаев Г. К., Куликов В. О., Барнацкий И. И., Кокс и химия, 1955, № 2, 48—57

Описывается опыт эксплуатации установок очистки газа от H_2S, а также произ-во H_2SO_4 по способу мокрого катализа. Дополнительно указано: 1) в содовом р-ре за счет связывания 1,35% всего H_2S накапливаются нерегенерируемые соединения NaCNS, $Na_2S_2O_3$ и $Na_4Fe(CN)_6$; содержание NaCNS в р-ре поддерживается на уровне 120—140 *г/л* частичным освежением р-ра; 2) в сборнике регенерированного р-ра обнаружена коррозия в местах соприкосновения газопаровой и жидкой фаз. Приведены предварительные результаты испытаний горизонтального барботажного конденсатора для получаемой H_2SO_4, а также данные о влиянии очистки коксового газа на процесс обессеривания стали в мартеновских печах. Г. Р.

55005. Расчет контактного аппарата для производства серной кислоты. Колдербанк (Contact-process converter design. Calderbank P. H.), Chem. Engng Progr., 1953, 49, № 11, 585—590 (англ.)

Предложено новое ур-ние для определения производительности V-катализатора (обычных торговых марок): $r = (e^{-31,000(RT)^{-1}+12,07}) \cdot P_{O_2} \cdot P_{SO_2} / P^{0,5}_{SO_3} - (e^{-53,600 \cdot (RT)^{-1}+22,75}) \cdot P_{SO_3} \cdot P^{0,5}_{O_2} / P^{0,5}_{SO_2}$, где r — кол-во молей SO_2, окисленного в 1 сек. 1 *г* катализатора; P — соответствующие парц. давления в *ата*; R и T — универсальная газовая постоянная и абс. т-ра. Для определения производительности в *т* H_2SO_4 в день на 1 *т* катализатора полученную величину умножают на $8,5 \cdot 10^6$. Расчеты приведены для двухстадийной конверторной системы, но могут быть применены и к многостадийной системе. Уравнение позволяет определить наиболее экономически выгодный режим произ-ва H_2SO_4. В. М.

55006. Метод псевдоожижения в промышленном масштабе. Циборовский, Млодзинский, Рошак (Fluidyzacja w skali przemysłowej. Ciborowski J., Młodziński B., Roszak J.), Przem. chem., 1954, 10, № 12, 589 (польск.)

Описана работа печи на целлюлозном з-де для получения SO_2 обжигом марказита в псевдоожиженном слое. Содержание S в марказите 27—40%. Процесс протекает при 800°, поэтому при высоком содержании S применяется водяное охлаждение. Конц-ии SO_2 в отходящих газах 6—13%, SO_3 0,2—0,5%. Благодаря применению печи с псевдоожиженным слоем (при небольших габаритах печей, незначительной изнашиваемости и быстром их запуске) получены более высокие конц-ии SO_2, чем при механич. полочных печах и используются более бедные S руды. С. Я.

55007. Исследование процесса хемосорбции сернистого газа нитрозой в аппаратах газлифтного типа. Большаков А. Г., Григорян Г. О., Науч. зап. Одесск. политехн. ин-та, 1955, 2, № 1, 97—115

Изучалось влияние различных факторов на скорость процесса кислотообразования при взаимодействии сернистого газа с нитрозой в аппарате газлифтного типа. На основании данных по абсорбции выявлено влияние хим. р-ции на процесс окисления SO_2 в SO_3: определен коэфф. β в ур-нии: $1/K_{об}a = 1/k_г a + 1/\beta H K_ж a$, где $K_{об}a$ — общий коэфф. массопередачи, отнесенный к единице объема в *кг/м³ час ата*; $K_ж a$ — коэфф. массопередачи в жидкой пленке; $k_г a$ — коэфф. массопередачи в газовой фазе; H — коэфф. Генри. Установлено, что коэфф. β увеличивается в 27,6 раза при изменении т-ры от 21 до 97°. При увеличении нитрозности примерно в 4 раза коэфф. β увеличивается приблизительно в 13 раз. Коэфф. скорости кислотообразования ($K_{об}a$) находится в экспоненциальной зависимости от т-ры (t) ($K_{об}a = 3680\, e^{0,027 \cdot t}$) и от весовой конц-ии N_2O_3 в нитрозе (x): $K_{об}a = 3010\, e^{0,344x}$. Отмечается, что при окис-

лении SO_2 в SO_3 нитрозой в газлифтных аппаратах интенсивность процесса приблизительно в 110 раз больше, чем в башнях с насадкой; объем абсорбционного отделения ($NO + NO_2$) в газлифтной установке сокращается по сравнению с башенным способом в 200—250 раз при увеличении потребляемой энергии на 30—40%. И. С.

55008 П. Получение серы. Франклин, Пейс (Production of sulphur. Franklin R. G., Pace G. H.), [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 719406, 1.12.54 [J. Appl. Chem. 1955, 6, № 5, i751 (англ.)]

Смесь $CaSO_4$ (ангидрита), материала, содержащего углерод: (уголь, кокс, битум и др. 0,6—1 моля на 1 моль сульфата) и SiO_2 или глину (2 моля на 1 моль сульфата) размером $<300\mu$ непрерывно пропускают сверху вниз при 900—400° через вертикально расположенную реторту; выходящий поток газа вводится во 2-ю вертикальную реторту противотоком к спускающейся вниз смеси $CaSO_4$, угля и глины при 500—1100°. Получают газ с повышенным выходом S и остаток, который рециркулируют с добавочным кол-вом угля и т. д. В. Б.

55009 П. Обжиг сульфидов (Roasting of sulphides. [The international Nickel Co. of Canada Ltd.]. Австрал. пат. 164980, 22.09.55

Частицы сульфида обжигаются во взвешенном состоянии в реакционной зоне в токе окисляющего газа, вместе с которым они удаляются из зоны обжига. Огарок улавливается и часть его возвращается в реакционную зону с такой скоростью, которая обеспечивает соотношение между ним и необожженным сульфидом 5 : 1. Кол-во выводимого непрерывно из цикла огарка соответствует кол-ву подаваемого сульфида. Л. Х.

55010 П. Способ стабилизации серного ангидрида жидкими кремнийорганическими соединениями. Лайтант, Тауненд (Procédé de stabilisation de l'anhydride sulfurique par des composés liquides du silicium. Litant Irving, Townend Robert V.) Allied Chemical & Dye Corp.]. Франц. пат. 1079335, 29.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1200 (франц.)]

Для стабилизации продуктов, содержащих SO_3, и олеумов с высоким содержанием SO_3, в которых SO_3 имеет склонность к полимеризации, в них вводят (в кол-ве, достаточном для стабилизации) жидкий кремнийорганич. мономер, содержащий в одной функциональной группе менее двух атомов C и менее четырех атомов галогена, связанных с одним атомом Si. Ю. М.

55011 П. Очистка дымовых газов от серы. Лоуэнстейн (Désulfuration des gaz de fumée. Lowenstein—Lom.) [Standard Oil Development Co.] Франц. пат. 1079058, 25.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1200 (франц.)]

Дымовые газы пропускают через водн. кашицу $Mg(OH)_2$ (I) для абсорбции окислов S. При этом образуются $MgSO_3$ (II) и (или) $MgSO_4$ (III). Смесь непрореагировавшего I, II и III направляют в 1-ю окислительную зону, где обрабатывают газом, содержащим O_2, для окисления II в III. Р-р, содержащий III, вводят во 2-ю зону, в которой он обрабатывается NH_3 для получения $(NH_4)_2SO_4$ (IV) и осаждения I, последний отделяют, разбавляют H_2O и возвращают в цикл. Р-р IV направляют в серию испарителей и в сепаратор для выделения кристаллов IV. Ю. М.

См. также: 55510, 55165

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

55012. Пуск первого в США завода синтетического аммиака по способу Казале —(«On stream»: first United States Casale ammonia synthesis Unit.—), Heat Engng, 1954, 29, № 2, 33—37 (англ.)

Описан пущенный в ноябре 1953 г. з-д в Уайандотте (штат Мичиган) производительностью 55 *т/сутки*, использующий H_2— отход з-да электролитич. хлора и N_2 с установки разделения воздуха. Смесь этих газов, содержащая O_2 и следы Cl_2, после холодильника 2-й ступени компрессора проходит последовательно: теплообменник, электроподогреватель для нагрева до 343°, реактор с металлич. катализатором, где происходит образование H_2O и HCl, теплообменник, холодильник и NaOH-скруббер для удаления HCl и следов CO_2 и далее идет в компрессор. После 5-й ступени компрессора газ сжимается гиперкомпрессором от 395 до 630—840 *ат* и через инжектор поступает в колонну синтеза. Система синтеза отличается тем, что жидкий NH_3 из сепаратора высокого давления поступает в сепаратор среднего давл. 77 *ат*, где выделяются растворенные в NH_3 газы, которые вместе с некоторым кол-вом испарившегося NH_3 возвращаются в 3-ю ступень компрессора. Г. Р.

55013 П. Способ частичного или полного обезвоживания газов сгорания, содержащих окись азота и полученных каталитическим окислением смеси аммиак-кислород-водяной пар. Вендтланд, Кокерт (Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Entwässerung von durch katalytische Oxydation von Ammoniak-Sauerstoff-Wasserdampfgemischen erhaltenen Stickoxyd—Verbrennungsgasen. Wendtland Rudolf, Kokert Erich), [Bamag-Meguin Akt-Ges.]. Пат. ФРГ 901051, 7.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 47, 10793 (нем.)

Для получения конденсата с миним. содержанием N водяные пары, полученные из газов после сжигания NH_3, конденсируют, косвенным охлаждением при повышенных т-рах в нагревательном пространстве парового котла, работающего при разрежении. Пар из котла после компрессии весь (или часть его) добавляется к исходной газовой смеси. Пример. В цикле, в котором конденсат из нагревательной камеры подается в вакуум-испаритель, водотрубный холодильник для газов сгорания, содержащих окислы азота, включается после вакуум-испарителя. Из парового котла можно отбирать конденсат с большим содержанием окислов N. Полученный пар можно фракционировать или дефлегмировать с помощью питательной воды или конденсата. Катализаторы, котел-утилизатор или теплообменник и работающий под меньшим давлением дымогарный паровой котел можно включать непосредственно один за другим для устранения излишних газовых пространств. Питательную воду для различных паровых котлов или используемый для них конденсат можно подогревать за счет теплоты газов, выходящих из парового котла, и за счет теплоты р-ции образования NO_2 или N_2O_4 из NO и O_2. Г. Р.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ.

55014. Изучение содового способа получения жженой магнезии. Соколовский А. А., Кузнецова, Т. И., Павлова К. Л., Тр. Гос. н.-и. и-та хим. пром-сти, 1955, вып. 3, 66—81.

Выявлены оптимальные условия произ-ва жженой магнезии из маточных р-ров после кристаллизации H_3BO_3. Установлено, что из применяемых р-ров следует предварительно осаждать бораты каустич. маг-

незитом; при смешении исходных реагентов следует соблюдать обратный порядок, т. е.: $MgSO_4$ добавлять к содовому р-ру; вести осаждение пасты магнезии при 90°, проводить фильтрацию под разрежением. Осуществление рекомендуемого режима способствует значительному сокращению расхода соды, ускорению процесса произ-ва и повышению качества готового продукта (содержание MgO в жженой магнезии 96—97% вместо 89% по ГОСТу). С. Т.

55015. Получение и применение хлорноватистокислого кальция. Тао Жуньчжи (次氯酸鈣的製造與應用. 陶潤智), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, **9**, № 9, 395, 403—404 (кит.)

При хлорировании известкового молока (ИМ) сначала выделяются 6-гранные кристаллы $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot xH_2O$ (I), р-р становится вязким, затем вязкость понижается, кристаллы распадаются и образуются игольчатые кристаллы $Ca(OCl)_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot x \cdot H_2O$ (II), которые также распадаются с образованием крупнозернистого осадка. В р-ре поддерживают избыток извести во избежание избыточного хлорирования. Кроме I и II, образуются $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$, $[Ca(OCl)_2 \cdot xCa(OH)_2][xCa(OCl)_2]$, $Ca(OCl)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$. Приведен ряд способов получения: 1. Хлорированием слабого р-ра ИМ с удалением нерастворившейся части; р-р затем выпаривают, образуя кристаллы гипохлорита Ca (III), маточный р-р удаляют и продукт высушивают (метод, применяемый в Китае). 2. Хлорированием конц. р-ра ИМ. Образующиеся кристаллы III отделяют, отжимают и сушат (Япония). 3. Хлорированием р-ра $NaOH + Ca(OH)_2$. Получаются кристаллы $Ca(OCl)_2 \cdot NaOCl \cdot NaCl \cdot 12H_2O$, которые затем обрабатывают $CaCl_2$; полученный продукт отделяют и сушат (США). 4. Пропусканием Cl_2 через окислитель и порошок гашеной извести. Приведены методы анализа III. М. Б.

55016. Доломитовая очистка и каустификация алюминатных растворов на глиноземных заводах. Мадьярош и, Аради (Timföldgyári aluminátlúgok dolomitos tisztítása és kausztifikálása. Magyarosy István, Aradi Antal), Kohász, lapok, 1954, **9**, № 8, 362—365 (венг.)

В Венгрии найден доломит, превращающийся при обжиге (900—950°) в продукт, содержащий активную MgO, очищающее и каустифицирующее действие которой равноценно действию CaO. Исследовалась очистка алюминатных щелоков различных конц-ий при помощи обожженного доломита. Очищающее действие обожженного доломита лучше и потери Al_2O_3 меньше, чем при применении CaO. Отделение V_2O_5 происходит в такой же степени, как и при CaO. Удаление P_2O_5 и каустификация при этом получаются более полными и осадок после каустификации отфильтровывается лучше. Д. П.

55017. Улучшение работы цеха нефелинового коагулянта. Саракуз Н. К., Хим. пром-сть, 1955, № 6, 361—363

Описана упрощенная схема получения нефелинового коагулянта. В смесителе готовится смесь 100 вес. ч. нефелина (I) и 107 вес. ч. H_2SO_4, которая подается в шнек-реактор (ШР), где добавляется H_2O из расчета получения 73%-ной к-ты. В ШР за 25—28 сек. происходит разложение I на 87%. Дальнейшее разложение I (на 92%) происходит на складе, причем содержание свободной к-ты падает с 3—3,5 до 0,5%. Содержание Al_2O_3 в готовом продукте 11,7%. В ШР установлены мешалки с тремя лопастями, зазор между днищем ШР и нижними лопастями уменьшен. Улучшены также другие узлы и аппараты цеха. В результате выход готовой продукции увеличен на 5,2% при снижении расходных коэфф. В. Ш.

55018. Химия и промышленное применение сульфаминовой кислоты и ее солей. Патрон (Chimie et applications industrielles de l'acide sulfamique et de ses sels. Patron M.), Ind. chim., 1955, **42**, № 457, 237—242 (франц.)

Обзор методов получения сульфаминовой к-ты и ее солей, описание их хим. и физ. свойств и областей применения. О. С.

55019 Д. Щелочная обработка циркона при приготовлении чистых соединений циркония. Спинк (Caustic treatment of zircon in the preparation of pure zirconium compounds. Spink Donald R. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Jowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 507 (англ.)

Описан способ переработки руд Zr, напр. циркона, для получения чистых р-ров, пригодных для отделения Hf экстракцией в системах жидкость—жидкость и для получения чистых соединений: $ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $ZrOSO_4$ и окиси Zr. Реагентом для разложения цирконового песка (силикат циркония $ZrSiO_3$) является NaOH. Смесь NaOH и цирконового песка (при оптимальном соотношении 1,1 вес. ч. NaOH на 1 вес. ч. песка) нагревают в печи при т-ре ~650° в течение 1—2 час.; при этом образуются Na_2ZrO_3, Na_2SiO_3 и небольшое кол-во силикоцирконата Na. Из полученного продукта выщелачиванием горячей водой извлекают Na_2SiO_3. Нерастворимые в воде цирконаты с помощью HCl (к-ты) переводят в р-р, из которого кристаллизацией выделяют $ZrOCl_2$, при этом происходит отделение его от примесей Fe, Ti, частично от SiO_2 и других растворимых примесей. При этом отделение кристаллич. $ZrOCl_2$ от маточной жидкости проводят таким образом, чтобы сразу получались совершенно сухие кристаллы. Последние снова растворяют в воде и р-р очищают от соединений Si. Полученный чистый р-р $ZrOCl_2$ может непосредственно использоваться для экстракции в системах жидкость — жидкость, а также для переработки в соединения Zr или цирконила высокой чистоты— окислы, хлориды, нитраты и сульфаты. Отмечается низкая стоимость обработки этим методом и высокая чистота получаемых продуктов. Н. С.

55020 П. Новый комплекс борогидрида лития (Nouveau complexe du borohydrure de lithium) [Sté des Usines Chimiques Rhone-Poulenc.]. Франц. пат. 1077048, 03.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 982 (франц.)]

Прибавляют безводн. диоксан к конц. р-ру $LiBH_4$ в тетрагидрофуране или эфире, или наоборот, к безводн. диоксану прибавляют конц. р-р $LiBH_4$. Ю. М.

55021 П. Усовершенствование производства каустической соды (Procédé perfectionné de fabrication de la soude caustique) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1081758, 22.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 974 (франц.)]

Хлорид металла подвергают электролизу с применением подвижного Hg-катода. На полученную амальгаму щел. металла действуют H_2O в отдельном резервуаре (Р). Теплота горячей Hg, выходящей из Р, передается холодной Hg, входящей в Р при помощи водн. р-ра (напр. р-ра NaOH), который находится в непосредственном контакте со ртутью, выходящей из Р и холодной амальгамой, входящей в Р. Ю. М.

55022 П. Способ получения полифосфатов щелочных металлов (Procédé de préparation de produits de polyphosphates alcalins) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Франц. пат. 1080172, 7.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 973 (франц.)]

В качестве сырья применяют полифосфорные к-ты, которые нейтрализуют щел. в-вами последовательно в 2 ступени. Е. Б.

55023 П. Способ получения сернистого натрия (Procédé pour la production de sulfure de sodium.) [Ba-

dische Anilin & Soda Fabrik Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1031456, 20.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1200 (франц.)]

В псевдоожиженный слой, состоящий главным образом из Na_2S, вводят подлежащий переработке Na_2SO_4 в таком кол-ве, чтобы содержание Na_2SO_4 в слое не превышало 10% (преимущественно $<5\%$). Ю. М.

55024 П. Производство безводного сульфата натрия из глауберовой соли. Хиган (Production of anhydrous sodium sulphate from glauber's salt. Hegan Horace J.) [Courtaulds Ltd]. Канад. пат. 505944, 21.09.54.

Непрерывный процесс получения безводного сульфата натрия (I) осуществляется в чане удлиненной формы, в одном конце которого поддерживается т-ра $> 32,5°$, а в противоположном $< 32,5°$. Безводн I выделяется в теплой зоне чана и выводится из системы. Свежая глауберовая соль (II) поступает непрерывно в холодную зону. По выделении I р-р перемещается от теплой зоны к холодной, выделяя по мере охлаждения кристаллич. II затем пополняется в холодной зоне свежей II и движется (противотоком к охлаждающейся части р-ра) к теплой зоне, неся как свежепоступившую так и осажденную ранее II. Вариации этого процесса заключаются в различных т-рах в месте поступления свежей II (12—14° и ~20°). П. П.

55025 П. Способ флотационного обогащения карналлитовых сырых или смешанных солей. Бахман (Verfahren zur Schwimmaufbereitung von carnallitischen Roh- oder Mischsalzen. Bachmann Rudolf.) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G. m. b. H. Abteilung Kaliforschungsstelle]. Пат. ФРГ 931702 16.08.55 [Z. Erzbergbau, und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 11, 538 (нем.)]

Карналлит (К) можно флотировать в р-ре, насыщ. компонентами сырой соли, или после разложения на холоду в р-рах, обогащенных образующимся при этом $MgCl_2$, с применением смеси непредельных или предельных алифатич. аминов (с кол-вом С-атомов 14—25 или 6—16 соответственно), лучше с добавкой крахмала и (или) производных целлюлозы, а также пенообразователей или масел. При переработке сырых или смешанных солей их разлагают до выделения сильвина и К, причем оба всплывают вместе в карналлитовом маточном р-ре. Для получения более высокого концентрата груборазмолотую сырую или смешанную соль разлагают на холоду и сортируют: более крупные частицы вновь измельчают и флотируют в маточнике от разложения вместе с более мелкими частицами. В. Ш.

55026 П. Способ флотационной переработки сырых калийных солей, загрязненных шламом. Зингевальд (Verfahren zur flotativen Aufbereitung von Kalirohsalzen, die durch Schlämme verunreinigt sind. Singewald Arno) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke [G. m. b. H. Abteilung Kaliforschungsstelle]. Пат. ФРГ 931703, 16.08.55 [Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 11, 538 (нем.)]

Для получения высокопроцентного KCl-концентрата (I) из каменной соли с помощью шламообразователей последние вымываются перед собственно калийной флотацией с применением щел. солей целлюлозы, щел. солей эфиркарбоновых к-т целлюлозы, крахмала или его производных. При осторожном добавлении реагентов, обычно применяемых для флотации сильвина, в предварительный I можно перевести столько KCl, что этот I будет представлять собой тук, способный отстаиваться. В. Ш.

55027 П. Усовершенствование электродинамического способа обогащения сильвиновой руды. Ловер (Perfectionnements relatifs à un procédé électrodynamique d'enrichissement de minerai de sylvinite. Lawver James E.) [International Minerals et Chemical Corp.]. Франц. пат. 1078966, 24.11.54 (Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1200 (франц.)]

Тонкоизмельченный сильвин обрабатывают амином жирной к-ты с длинной цепью и алкил-моноспиртом с разветвленной цепью для селективного изменения проводимости KCl относительно остальной части руды. Затем частицы руды пропускают через ионизированное электростатич. поле для придания им заряда. Заряженные частицы подвергаются разделяющему действию неионизированного электростатич. поля. Ю. М.

55028 П. Усовершенствованный нитрат аммония (Nitrate d'ammonium perfectionné). [Pierrefitte et Kalaa Djerba]. (Франц. пат., 1086016, 9.02.55 [Ind. chim. 1955, **42**, № 461, 398 (франц.)].

Уменьшают тенденцию NH_4NO_3 к образованию комков прибавлением от 0,005 до 1% хром-темно-синего-R или другого азокрасителя. Ю. М

55029 П. Способ получения нитрата аммония с малой плотностью (Procédé pour l'obtention de nitrate d'ammonium à faible densité) [Soc An. d'Explosifs et de Produits Chimiques]. Франц. пат. 1078628, 19.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74** № 988 (франц.)]

Выпаривают горячий конц. р-р NH_4NO_3 под вакуумом без перемешивания и нагревания. Испарение H_2O приводит к образованию пены из NH_4NO_3, пористая структура которой обусловливается понижением т-ры и изменением кристаллич. системы. Ю М.

55030 П. Метод получения сульфамата аммония (Procédé de production du sulfamate d'ammonium. [Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada. Ltd]. Франц. пат. 1081515, 21.12.54 (Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1200 (франц.)]

NH_3 и SO_2 (обезвоженные) вводят в р-цию при т-ре выше 100° и давлении NH_3 выше атмосферного. Кол-во NH_3 берется в избытке против кол-ва, необходимого для р-ции. Образовавшийся $NH_4SO_3NH_2$ выделяют из полученных продуктов. Ю. М.

55031 П. Усовершенствованный способ регенерации меди из смесей. Мак-Голи Робертс (Perfectionnement à la récupération du cuivre des mélanges cuprifères. McGauley Patrick J., Roberts Edward S.) [Chemical Construction Corp.] Франц. пат. 1078906, 24.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74** № 5, 968 (франц.)]

Для регенерации Cu из Cu-содержащей смеси, часть которой состоит из CuS и FeS, смешивают часть смеси с водн. р-ром H_2SO_4, содержащим примесь ионов Cu. Содержание Fe в обрабатываемой части смеси должно быть, по крайней мере эквивалентно содержанию Cu в р-ре к-ты. Обработка продолжается до тех пор, пока почти все содержащиеся в р-ре ионы Cu не выпадут в виде CuS и пока не менее половины эквивалентного кол-ва $FeSO_4$ перейдет в р-р. Образовавшуюся смесь фильтруют и получают из нее осадок, обогащенный CuS. Фильтрат, содержащий сульфат железа, удаляют, а осадок подвергают обработке, при которой Cu получают в виде р-ра соли. Ю. М.

55032 П. Рациональный способ обработки морской воды и рассолов, содержащих соединения магния. Юнг (Procédé rationnel de traitement de l'eau de mer et des saumures contenant des composés du magnésium. Jung F. J.). Франц. пат. 1082214, 28. 12. 54 [Chimie et industrie. 1955, **74**, № 5, 973 (франц.)]

Способ состоит из следующих стадий: удаления ионов SO_4^{2-} осаждением их с помощью $CaCl_2$; отделения соединений Mg осаждением их Na_2CO_3 или NaOH; отделения NaCl кристаллизацией и переработки маточного р-ра, полученного при последней операции (напр., для выделения Br, J и NaCl). Ю. М.

55033 П. Способ получения фтористого кальция. Росс, Слойер (Verfahren zur Herstellung von Calciumfluorid. Ross John Franklin, Sloyer Harold William [General Electric Co.]. Пат. ФРГ 925344, 21.03.55

Разбавленный р-р NH_4F (конц-ия 135 *г/л*) в виде мелких капель вводят в избыток (5—25%-ный относительно фторида) кипящего р-ра $CaCl_2$ (конц-ия 60—300 *г/л*) с такой скоростью (3—3.5 *л/мин*), чтобы выпадающие частицы CaF_2 могли расти до размера ~1 μ. В процессе осаждения кислотность реакционной среды (по HCl) поддерживается равной 0,05—0,25%. Полученный CaF_2 промыванием освобождают от растворимых солей и загрязнений. Пример: 1200 *л* р-ра $CaCl_2$ конц-ии 165 *г/л* нагревают до кипения в сосуде, футерованном стеклом и снабженном паровой рубашкой. Затем вводят конц. HCl (к-та) до общей конц-ии ее в р-ре 0,10%. Туда же подается мелкими каплями из промежуточного резервуара через несколько форсунок 850 *л* р-ра NH_4F конц-ии 135 *г/л* со скоростью 3—3,5 *л/мин* в течение 3,5—4 час. при бурном кипении смеси и кислотности в пределах 0,5—0,15% (лучше 0,10%). По окончании р-ции суспензия оставляется на ночь для охлаждения. Осадок тщательно промывается (лучше всего на центрифугальном фильтре) и после просушки перемалывается. Средняя величина частиц конечного продукта 1μ И. Л.

55034 П. Процесс получения гидроокиси бария. Ян (Process of producing barium hydroxide. Jahn Frederik W. de) [Alan N. Mann]. Пат. США 2724639, 22.11.55

Тонкоизмельченные пирит (I) и $BaSO_4$ (II) смешивают в пропорции 2—3 моля I (до 5 молей)на каждый моль II Смесь нагревают в печи до 750—950° (⩽ 1100°), пропуская одновременно через шихту водяной пар, который предотвращает плавление массы. Пар подается в 3—10-кратном кол-ве от веса S в шихте со скоростью ⩾ 6 *м/сек.* Рекомендуемая скорость 3—7,5 *м/сек.* Нагревание ведут до удаления основной массы S. Отходящие газы и пар, содержащие соединения S, легко могут быть утилизированы. Прореагировавшую массу, состоящую в основном из BaO и окислов железа, экстрагируют водой, получая $Ba(OH)_2$. Рекомендуется вариант, в котором применяют подсушенные при 120° гранулы, получаемые из той же шихты, размолотой до 320 меш и предварительно увлажненной(~10% H_2O). По окончании р-ции выщелачивание ведут под давлением при 150°. Л. Х.

55035 П. Усовершенствование способа осаждения металлов из раствора. Мак-Голи (Perfectionnements à la précipitation des métaux en solution. McGauley Patrick J.) [Chemical Construction Corp.] Франц. пат. 1079320, 29.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74 № 5.967—968 (франц.)

Способ относится к металлам (кроме группы Fe), расположенным в ряде напряжений между Cd и Ag, способным давать коплексные ионы с NH_3 До начала восстановления при помощи газа к обрабатываемому р-ру прибавляют некоторое кол-во в-ва, способного давать с растворенным металлом комплекс, восстанавливающийся газом. При этом прибавляют металл в виде порошка. Полученную массу, состоящую из осажденного и добавленного металла, собирают и отделяют. Ю. М.

55036 П. Способ получения глинозема и окиси железа из бокситов. Крецшмар (Verfahren zur Gewinnung von Tonerde und Eisenoxyd aus Bauxit usw. Kretzschmar Hermann). Пат. ФРГ 930.870, 25.07.55

Размельченное сырье (бокситы, каолин и др. Al_2O_3-содержащие материалы даже с повышенным содержанием кремневой к-ты) подвергают двукратному разложению сильной минер. к-той. При 1-й обработке в горячей к-те растворяется почти вся Fe_2O_3. Оставшийся осадок прокаливают при 500—600°, и затем обрабатывают к-той вторично; при этом растворяется почти весь Al_2O_3 Полученные соли разлагают окислением или восстановлением. Образующиеся газы снова перерабатывают в минер. к-ту. И. Л.

55037 П. Усовершенствование способа разделения редких земель при помощи ионного обмена. Тромб, Лорье (Perfectionnements au procédé de séparation des terres rares par échange d'ions. Trombe Félix, Loriers Jean) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1078502 18. 11. 54 [Chimie et industrie. 1955, 74, № 5, 980 (франц.)]

Действуют на определенный ионный обменник (напр., синтетич. смолу) одним и тем же лимоннокислым р-ром, pH которого меняют прибавлением сильной минер. к-ты для проведения адсорбции и прибавлением NH_4OH для элюирования. Ю. М.

55038 П. Способ получения силанов из силицида магния. Клазен (Verfahren zur Herstellung von Silanen aus Magnesiumsilicid. Clasen Hermann) [Metallgesellschaft Akt. Ges]. Пат. ФРГ 926069, 4.04.55

Смесь 54 вес. ч. порошкообразного Mg и 28 вес. ч. тонкого порошка Si нагревают в трубчатой печи в течение 24 час. при 500° в медленной струе H_2. 25 вес. ч. образующегося при этом силицида вводят после охлаждения в струе H_2 в 100 вес. ч. жидкого NH_3, который имеет т-ру 20° и давл. 9 *кг/см*² и содержит 80 вес. ч. растворенного NH_4Cl. Эмалированный реактор должен быть освобожден от воздуха продуванием азотом. Выделение силана заканчивается через 5 мин. Силан отводится из реактора уже в ходе р-ции. Одновременно с силаном испаряется часть жидкого NH_3. Силано-аммиачную смесь легко можно отводить с такой скоростью, чтобы охлаждение при испарении NH_3 компенсировалось теплотой образования силана и т-ра оставалась постоянной. Через 10 мин. отводят также основные кол-ва NH_3. Отведенный аммиак конденсируют во втором резервуаре и используют для следующего аналогичного процесса. Кусочки $MgCl_2$, оставшиеся после испарения NH_3, легко удаляются. При трех аналогичных реакторах емк. по 2 *л* можно осуществить непрерывный процесс с выходом 1 *л* силана в минуту. И. Л.

55039 П. Производство фтортитаната щелочного металла. Уэйнер (Production of an alkali metal double fluoride of titanium. Wainer Eugene) [Horizons Titanium Corp.. Пат. США 2724635, 22.11.55

Исходный Ti-содержащий материал (ильменит, двуокись Ti, шлак) обрабатывают (при кипячении) H_2SO_4, предварительно восстановив железо, входящее в ильменит до 2-валентного состояния. Удаляют нерастворимые примеси и к горячему р-ру прибавляют фториды Na и K (полученные в виде отходов из отработанной ванны при электролизе K_2TiF_6 в расплаве галогенидов K и Na) из расчета 2 *M* KF и 4 *M* NaF на 1 *M* $Ti(SO_4)_2$. Р-р выпаривают до начала выпадения кристаллов K_2TiF_6, охлаждают и отделяют K_2TiF_6, который затем перекристаллизовывают. K_2TiF_6 в смеси с NaCl поступает на электролиз с целью выделения Ti. Таким образом, процесс использования фторидов полностью цикличен и восполняются лишь их небольшие потери. Л. Х.

55040 П. Способ получения чистых тетрагалогенидов, в частности очистка сырого четыреххлористого титана и аналогичных продуктов. Стамбо (Procédé d'obtention de tétrahalogénures purs, notamment, purification du tétrachlorure de titane brut, et pro-

duits conformes à ceux obtenus **Stambaugh Edgel P.**) [National Lead Co.] Франц. пат. № 1077864, 12.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 973 (франц.)]

Смешивают сырой тетрагалогенид с NaOH или KOH и одним из следующих металлов: Na, Mg, Ti или Al. Смесь нагревают с обратным холодильником при соответствующей т-ре в продолжении такого промежутка времени, который достаточен для получения конденсата чистого тетрагалогенида (напр. $TiCl_4$), прозрачного как вода. Ю. М.

55041 П. Способ регенерации германия (Procédé de récupération du germanium) [Zaidan Hojin Sekitan Sogo Kenkyujo]. Франц. пат. 1082311, 28.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 967 (франц.)]

Соединение Ge, находящееся в водн. р-ре, окисляют действием окислителя и затем доводят pH окисленного р-ра до величины между 1 и 7. Образовавшийся осадок отделяют, сушат и прокаливают, чтобы получить соединение, содержащее GeO_2, которое переводят в $GeCl_4$. После этого $GeCl_4$ перегоняют, гидролитически переводят в GeO_2 и, наконец, восстанавливают до металла. Ю. М.

55042 П. Усовершенствованный способ получения титансодержащих агломератов и аналогичных продуктов. Ро, Роу (Procédé perfectionné pour la fabrication d'agglomérats titanifères ou autres et produits conformes à ceux obtenus. **Roe William P., Rowe Lancelot W.**) [National Lead Co.]. Франц. пат. 1075814, 20.10.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 969 (франц.)]

Смешивают измельченное Ti-содержащее соединение (частицы которого проходят через сито 24—47 *отв/см*) с измельченным коксом (проходящим через сито с 8—34 *отв/см*) и легким гудроном в качестве связующего для образования агломерата. Из полученной массы делают тонкие брикеты, которые нагревают до т-ры интенсивного улетучивания углеводородов, входящих в состав связующего гудрона, но не ниже 400°; при этом летучие углеводороды сгорают. После охлаждения продукта получают титансодержащие агломераты, легко подвергающиеся хлорированию. Ю. М.

55043 П. Способ получения цианистоводородной кислоты (Procédé pour la préparation de l'acideprussique) [Bergwerkgesellschaft Hibernia A.-G.]. Франц. пат. 1085714, 7.02, 55 [Ind. chim., 1955, 42, № 461, 395 (нем.)]

Пропускают CO и NH_3 над глиноземом при 800°. Глинозем предварительно пропитывается р-рами $Th(NO_3)_4$, $CuSO_4$ и $UO_2(C_2H_3O)_2$, а затем прокаливается. Ю. М.

55044 П. Способ получения нитрационных кислот (Procédé pour la préparation d'acides de nitration) [Stamicarbon N. V., De Directie Van de Staatsmijnen in Limburg]. Франц. пат. 1080009, 6.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 974 (франц.)]

В конц. HNO_3 растворяют определенное кол-во $(NO_2^+)(HS_2O_7^-)$, который получают, исходя из SO_3 и HNO_3. Ю. М.

55045 П. Способ получения фосфорной кислоты (Procédé de préparation de l'acide phosphorique) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1082404, 29. 12. 54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 973 (франц.)]

Фосфат кальция растворяют в очищенной фосфорной к-те и отфильтровывают остаток. Фильтрат и промывные воды подвергают действию фтористоводородной к-ты, а затем отделяют осадок CaF_2, а также фторидов Fe и Al. См. также РЖХим, 1955, 34924. Е. Б.

55046 П. Усовершенствованный способ получения хлорокиси фосфора. Тейлор (Procédé perfectionné de préparation d'oxychlorure de phosphore. **Taylor George E.**) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 1080183, 7.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 973 (франц.]

Приводят во взаимодействие PCl_3 с O_2 в присутствии небольшого кол-ва H_3PO_4 в качестве катализатора. Ю. М.

55047 П. Усовершенствование генераторов озона. Джиллио (Perfectionnements aux générateurs d'ozone. **Gillio E.**). Франц. пат. 1082062, 27.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1200 (франц.)]

В генераторе, представляющем собой сосуд из непроводящего материала, установлен электрод, присоединенный к полюсу высоковольтной обмотки трансформатора. Внутри сосуда поддерживается некоторое разрежение, снаружи он покрыт металлич. сеткой, образующей второй электрод, который присоединен к другому полюсу высоковольтной обмотки трансформатора. Ю. М.

55048 П. Усовершенствование способа получения фтористого сульфурила (Perfectionnements relatifs à la production du fluorure de sulfuryle.) [The National Smelting Co. Ltd]. Франц. пат. 1082439, 29.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 973 (франц.)]

Одновременно пропускают SO_2Cl_2 и HF над катализатором, напр. над активированным углем. Ю. М.

55049 П. Способ превращения хромового ангидрида в окись хрома. Каттанео (Procédé pour la transformation de l'anhydride chromique en oxyde chromique. **Cattaneo E.**). Франц. пат. 1081213, 16.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1200 (франц.)]

CrO_3 восстанавливают при помощи горючего газа при т-ре горения; полученный Cr_2O_3 выдерживается при высокой т-ре до полного освобождения от следов восстановителя. Ю. М.

55050 П. Усовершенствования сушки хлора при помощи активированного глинозема (Perfectionnement au séchage du chlore par l'alumine activée]) [Soc. D'Electro-Chimie, d'Electro-métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine]. Франц. пат. 1079784, 2. 12. 54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 974 (франц.)]

Перед регенерацией циркулирующим горячим воздухом активированного Al_2O_3 (I), использованного для сушки влажного Cl_2, через массу I пропускают ток холодного воздуха до полного вытеснения Cl_2, адсорбированного массой I. Ю. М.

55051 П. Способ регенерации железа, кобальта и цинка, содержащихся в растворах веществ, полученных хлорирующим обжигом остатков обожженных пиритов (Procédé pour récupérer le fer, le cobalt et le zinc contenus dans les solutions obtenues par grillage chlorurant de résidus de pyrites grillées) [Duisburger Kupferhutte]. Франц. пат. 1077319, 5.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 968 (франц.)]

Осаждают последовательно Fe, Co и Zn известными методами при помощи разб. суспензий осаждающих агентов в узких пределах pH. В непрерывно действующих концентраторах содержание твердых в-в в полученной кашице доводят до величины > 800 *г/л*, фильтрование кашицы производят в ротационных фильтрах. Ю. М.

55052 П. Способ получения нитрида железа с улучшенными электромагнитными свойствами. Олтман (Nitrures de fer présentant des propriétés électromagnétiques améliorées et leur procédé de fabrication. **Altmann George O.**) [General Aniline and Film Corp.]. Франц. пат. 1081149, 16.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 970 (франц.)]

Порошок Fe, полученный при термич. разложении $Fe(CO)_5$, нагревают при т-ре между 350 и 450° в присутствии газовой смеси, содержащей от 60 до 90 объемов

NH_3 и от 10 до 40 объемов H_2. Процесс ведут в течение времени, необходимого для получения порошка, содержащего от 4,8 до 5,8% N_2. Ю. М.

См. также: Элементарные в-ва 54161, 54162, 54169. Основания 54167. Соли 54171, 54254

УДОБРЕНИЯ

55053. Проблемы производства и потребления искусственных удобрений. Тержан (Problematika proizvodnje i potrošnje veštačkih gnojiva. Teržan Josip). Tehnika, 1955, **10**, № 9, 1304—1305 (серб.; рез. франц.)

Обзор намечаемого произ-ва и потребления азотных, фосфорных и калийных удобрений в Югославии согласно десятилетнему плану. А. С.

55054. Исследования по технологии удобрений, проводившиеся с 1950 года Департаментом земледелия США. Джейкоб (USDA fertilizer technology research since 1950. Jacob K. D.), Commerc. Fertilizer, 1954, **88**, № 3, 29—30, 32, 35, 38, 39, 40 (англ.)

Обзор работ, посвященных: получению обогащенного суперфосфата; использованию отработанной H_2SO_4 для получения суперфосфата (С), аммонизации С; применению поверхностноактивных в-в в произ-ве удобрений (У); агрохим. оценке продуктов р-ции мочевины и формальдегида; вопросам получения и гранулирования смешанных У; применению радиоактивных фосфатов; методам анализа У и другим вопросам. Библ. 20 назв. И. Г.

55055. Агрохимические проблемы при применении безводного аммиака в качестве удобрения. Марке (Landbouwscheikundige problemen in verband met het gebruik van vloeibare ammoniak als stikstofmeststof. Maercke D., van), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 7, 751—758 (фламанд; рез. франц., англ., нем.)

Приведен обзор н.-и. работ, показывающий, что возможность успешного применения безводн. NH_3 в качестве N-удобрения зависит главным образом от экономич. факторов. Библ. 27 назв. Г. Р.

55056. Грануляция и комкование известково-аммиачной селитры. Дембский (Granulacja i zbrylanie saletrzaku. Debski Stefan), Chemik, 1955, 8, № 9, 248—251 (польск.)

Описаны процессы, протекающие в известково-аммиачной селитре при ее гранулировании. Селитра, гранулированная в башнях, легко комкуется вследствие большой скорости (2—3 сек.) кристаллизации NH_4NO_3. Получению устойчивых кристаллич. форм NH_4NO_3 препятствуют соли Ca, Mn, Al, Fe и коллоиды. С. Я.

55057. Некоторые вопросы, относящиеся к проектированию и эксплуатации установок для производства суперфосфата. Попович (Probleme de care trebuie să se ţină seama la proiectarea şi exploatarea instalaţiilor de superfosfat. Popovici N.), Rev. chem., 1955, **6**, № 10, 537—539 (рум.; рез. русс.)

Излагаются основные требования, предъявляемые к современным установкам непрерывного действия для получения качеств. и экономичного суперфосфата. К факторам, определяющим качество продукта, относятся степень измельчения фосфоритов, конц-ия и т-ра H_2SO_4, а также тщательное смешение фосфата и к-ты. Я. М.

55058. Опыт использования советского апатитового концентрата для производства удобрений. Клейн (Zkušenosti se zpracováním sovětského apatitového koncentrátu ve výrobě hnojiv. Klein Karel), Chem. prumysl, 1955, 5, № 3, 109—111 (чеш.)

Благодаря высокому содержанию P_2O_5 (39%) и малой влажности (до 1%) апатитовый концентрат (АК) требует меньшего расхода H_2SO_4, чем фосфориты; полученный из него суперфосфат содержит 18—18,5% водорастворимой P_2O_5. Затруднения при переработке АК в периодич. или непрерывном процессах возникают только при повышении его влажности $>1\%$. Влажный АК комкуется при хранении на складах и при транспортировке шнеками недостаточно хорошо перемешивается в смесителях и поэтому не полностью реагирует с H_2SO_4. З. Б.

55059. Методика расчета минералогического состава апатитового концентрата. Манакин Г. А., Науч. зап. Одесск. политехн. ин-та, 1955, **2**, № 1, 3—13

Сопоставлены данные о хим. составе апатитового концентрата (АК) с данными о его минералогич. составе, используемыми для технологич. расчетов, и показано их несоответствие с типовым анализом АК. Предложен метод расчета минералогич. состава АК, поступающего на суперфосфатные з-ды, по данным неполного хим. анализа АК. З. М.

55060. Влияние размера и формы гранул фосфатов на их действие. (Influence of granule size and product form on the action of phosphates.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 5, 30—32 (англ.)

Дается обзор работ по применению ряда удобрений (суперфосфата, нитрофосфатов, Ренания-фосфата и др.) и указывается на преимущество некоторых из них в гранулированном виде. Последний вопрос связывается с вопросом о растворимости фосфатов (водорастворимая и другие формы P_2O_5). Освещаются результаты ряда работ по выявлению оптимальных размеров гранул. Ю. Б.

55061. Полузаводские опыты по быстрому вызреванию суперфосфата. Дробот (Pilot plant studies of quick-curing of superphosphate. Drobot Walter. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 405 (англ.)

Опыты проводили с суперфосфатом, полученным в камере периодич. действия, разложением флоридского фосфорита 55%-ной H_2SO_4, взятой в кол-ве 1,81 *кг* H_2SO_4 на 1 *кг* P_2O_5; после вызревания в камере суперфосфат непрерывно вырезали и подавали во вращающуюся жалюзную сушилку длиной 1,8 *м*, внутренним диам. 325 *мм*, через которую пропускали воздух, нагретый до 205—615°. Максим. разложение достигалось при относительно высокой влажности продукта. При повышении степени сушки разложение падало, но содержание усвояемой P_2O_5 увеличивалось до постоянной величины. С повышением разложения содержание свободной к-ты падало. Изучено влияние т-ры поступающего воздуха на состав продукта. Для данной влажности продукта производительность сушилки пропорциональна т-ре воздуха. Выбор оптимальных производственных условий определяется экономич. сопоставлением меньшей стоимости произ-ва при более высоких т-рах воздуха и большим разложением флоридского фосфорита при более низких т-рах. Е. Б.

55062. Исследование гидридного метода определения содержания воды в суперфосфате. Владимиров Л. В., Кошелева М. М. В сб.: Исследования по прикл. химии, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 298—303

Исследована возможность применения кальций-гидридного метода Елицура (ЖОХ; 1940, **10**, вып. 22, 1981; Зав. лаб., 1946, № 9—10, 794) для определения влаги в суперфосфате (С). Анализировался С, полученный из апатитового концентрата (свежеприготовленный и лежалый) Результаты определений сравнивались с данными стандартного метода сушки. При анализе лежалых С результаты в среднем совпадали с результатами сушки при 100—105°, а при анализе свежепри-

готовленных С — превышали их. Метод целесообразен для спец. особо точных исследовательских работ и требует достаточно больших навесок. Л. Х.

55063. Щелочная переработка природного фосфата. II. Обработка природного фосфата раствором гидроокиси натрия, содержащего силикат натрия. Исобэ, Матида, Миёси. III. Реакция природного фосфата с раствором гидроокиси натрия. Акиба, Адати, Матида, Миёси. IV. Обработка смеси природного фосфата, окиси магния и двуокиси кремния раствором гидроокиси под давлением. Исобэ, Матида, Миёси (燐灰石のアルカリ處理に關す研る究. 五十部武, 町田和夫, 三好千八. 第3報. 燐灰石と苛性ソーダ溶液との反應について. 秋葉昌信, 安達信夫, 町田和夫, 三好千八. 第4報. マグネシア添加加壓苛性ソーダ溶液處理について. 五十部武, 町田和夫, 三好千八), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr., Chem. Sec., 1954, **57**, № 1, 22—24; № 2, 107—108, № 5, 350—352 (япон.)

II. Природный фосфат (Ф) обрабатывали по ранее примененному способу во вращающемся автоклаве при 210—240° в присутствии силиката Na, взятого в мол. соотношения 0,4—1,0 SiO_2 на 2 CaO в Ф. Добавление SiO_2 в кол-ве ~0,5 моля увеличивает содержание в продукте лимоннорастворимой P_2O_5.

III. Ф из Ангаура (300 *г*), NaOH (1,2 *л* 45%-ного р-ра) и силикат Na, в мол. соотношении $CaF_2:SiO_2=4$ нагревали при 210° и давл. 10 *ат*. Полученный остаток промывали C_2H_5OH, а затем различными кол-вами воды. Обсуждается хим. состав обработанного Ф; найдено, что F исходного Ф образует NaF или Na_2SiF_6 и вымывается водой. Размер частиц Ф после обработки щелочью не изменяется, следовательно, при обработке в автоклаве он не растворяется. Приведены термограммы полученного удобрения.

IV. Флоридский фосфорит, содержащий 34,3% P_2O_5, обрабатывали 2 часа в автоклаве под давл. 4—14 *ат* 43—49%-ным р-ром NaOH с добавлением: а) SiO_2 в кол-ве 0,5—1,5 *экв* от содержания F; б) MgO 1—3 моля на 1 моль P_2O_5; в) серпентина, содержащего MgO 31,7% и SiO_2 33,8%. Влияние добавок сравнивали по содержанию P_2O_5 лимоннорастворимой и P_2O_5 общей, которое при добавлении MgO (1 моль на 1 моль P_2O_5), SiO_2 (0,25 моля на 1 моль CaO) и при 3-кратном весовом кол-ве NaOH при давл. 14 *ат* достигало 95—100%. Часть I см. РЖХим., 1956 г. 4407 Е. Б.

55064. Обогащение флоридской алюминиево-фосфатной руды. Давенпорт, Карролл, Тарбаттон (Beneficiation of Florida aluminum phosphate ore. Davenport J. E., Carroll Frank, Tarbutton Grady), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 8, 1608—1611 (англ.)

Приведены результаты сравнения различных способов обогащения низкосортной флоридской руды — потенциального уранового и фосфатного сырья, содержащей (в %): P_2O_5 11,8, CaO 2,6, Al_2O_3 16,2, Fe_2O_3 1,6, SiO_2 57,6, F 0,4. Е. Б.

55065. Эффективность нового отечественного магниевого термофосфата как удобрения. Литыньский, Юрковская, Горлах (O wartości nawozowej nowego krajowego termofosfatu magnezowego. Lityński T., Jurkowska H., Gorlach E.), Przem. chem., 1954, **10**, № 3, 126—129 (польск.; рез. русс., англ.)

В вегетационных опытах с *Lolium multiflorum* проведено сравнение нового удобрения — магниевого термофосфата (I), полученного на основе серпентина, с «супертомасиной» (II) и суперфосфатом (III). I в виде черных зерен содержит P_2O_5, растворимую в 2%-ной лимонной к-те. Для опытов применяли I с общим содержанием P_2O_5 16,40%, II 29,33%, III 17,48%. Для *Lolium multiflorum* I оказался равноценным с II и III при несколько лучшем усвоении P из I. I так же, как и II, повышает основность почвы. С. Я.

55066. Получение магниевого термофосфата в электрической печи. Бласяк (O otrzymywaniu termofosfatu serpentynowego w piecu elektrycznym. Błasiak E.), Przem. chem., 1955, **11**, № 8, 446—449 (польск., рез. русс., англ.)

Описаны результаты лабор. и полупромышленных опытов получения магниевого термофосфата сплавлением серпентина и природного фосфата. Содержание в продуктах P_2O_5, растворимой в 2%-ной лимонной к-те, возрастало с увеличением кол-ва серпентина и с уменьшением размеров частиц охлажденного расплава, т. е. с увеличением скорости его охлаждения. Напр., содержание растворимой P_2O_5 составляло для частиц с размером $<0,5$ *мм* 100% для частиц 0,5—2,5 *мм* 95,9% и 2,5 *мм* 76,9%. Полупромышленные опыты дали аналогичные результаты. Вместо электрич. печей могут применяться газовые ванные печи. Библ. 15 назв. С. Я.

55067. Влияние солей натрия на образование цитратнонерастворимой формы P_2O_5 в смешанных удобрениях. Уэй, Нелсон (Effect of sodium salts on formation of citrate-insoluble phosphorus pentoxide in mixed fertilizers. Way Robert W., Nelson Elmer L.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 12, 624—628

Проведены лабор. исследования влияния солей Na на ретроградацию P_2O_5 при хранении N-P-K- и N-P-удобрений. Соли Na добавляли в различных кол-вах: а) перед аммонизацией смеси суперфосфата (С) с другими удобрениями 0—1,08% Na (от веса удобрения) в виде $NaNO_3$; б) перед аммонизацией С—0—4% Na в виде $NaNO_3$, NaCl, Na_2SO_4 или NaF; в) перед разложением фосфорита серной к-той — 0—1,7% Na в форме указанных 4 солей, а затем аммонизировали полученный С. Для аммонизации применяли р-р, содержащий NH_3 21,7%, NH_4NO_3 65%. Установлено, что добавление солей Na уменьшает ретроградацию P_2O_5 даже в особо тяжелых условиях: при высокой степени аммонизации, высокой влажности и высокой т-ре. Этот эффект проявляется сильнее при добавлении соли Na к фосфориту перед его разложением к-той, причем оптимум наблюдается при добавлении 1% Na. Е. Б.

55068. Некоторые сведения о многосторонних удобрениях. — (Ce qu'il faut savoir des engrais composés. —), Rev. internat. prod. colon., 1955, **30**, № 304, 9—11 (франц.)

Приведены данные о произ-ве во Франции и Французском Союзе смешанных, сложных и растворимых органич. удобрений; последние получают разложением промышленных органич. отходов горячей конц. H_2SO_4 и добавлением природного фосфата, KCl, цианамида Ca или разложением смесью $H_2SO_4+HNO_3$ с добавлением NH_3. Указаны агрономич. и экономич. преимущества этих удобрений. Е. Б.

55069. Всесоюзное совещание по микроэлементам. Добролюбский О. К., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 9, 1022—1024

Краткая информация о докладах, посвященных исследованию и вопросам внедрения Cu, Zn, Mn, B, Mo и других микроэлементов главным образом в сельское хозяйство (микроудобрения, кормовые добавки и т. д.). Г. А.

55070. Содержание микроэлементов в польских фосфоритах. Тшебятовский, Роздзял (Badania nad zawartością mikroelementów w krajowych fosforytach. Trzebiatowski W., Rozdział P.), Przem. chem., 1955, **11**, № 11, 613—616 (польск; рез. русс., англ.)

Описан спектроскопич. полуколич. метод определения 38 металлов в фосфоритах. Разработан колич.

метод определения Ni, Co, V, Pb, Mn, Cu и Cr. Анализы 27 образцов польских фосфоритов по этому методу показали, что среднее содержание Mn составляет 0,05%, а остальных 6 элементов — от 0,002 до 0,005%. Е. Б.

55071 П. Обработка удобрений. Дуглас (Preparation of fertilizer material. Douglas Edwin J.) [Stauffer Chemical Co.). Пат. США 2710795, 14.06.55

Описывается получение сферич. гранул в горизонтальном быстро вращающемся барабане непрерывного действия, снабженном ротором с большим числом радиальных плоских лопастей. Г. Р.

55072 П. Способ получения гранулированных кальциймагнийфосфорных удобрений. Рэпперт (Verfahren zur Herstellung von körnigen Calcium-Magnesium-Phosphat-Düngemitteln. Reppert Rüdiger Lothar von) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 930757, 16.08.55

Природный фосфат (Ф) в смеси с в-вами, содержащими Mg, напр., с обожженным доломитом, мергелистым доломитом, $MgSO_4$ (кизеритом) или их смесью, опрыскивают в грануляторе, предпочтительно в тарельчатом, H_2SO_4, H_3PO_4, или смесью конц. H_2SO_4 с разб. H_3PO_4, причем происходит разложение Ф, испарение воды и гранулирование. Смесь к-т можно подогреть. К смеси Ф с в-вами, содержащими Mg, можно добавлять другие удобрения, напр., $(NH_4)_2SO_4$ и KCl. Пример: смесь тонкоизмельченного Ф (45,6 ч.) и обожженного доломита (20 ч.) разлагают 38,4 ч. смеси (60 : 40) конц. H_2SO_4 и разб. H_3PO_4 (15,2% P_2O_5 и получают гранулированное удобрение, содержащее (в %): P_2O_5 общей 17,7, лимоннорастворимой 11,1, цитратнорастворимой 5,9, водорастворимой 3,8 и MgO 11,9. Е. Б.

55073 П. Приспособление для приготовления жидкой удобрительной смеси. Леппельман (Vorrichtung zur Herstellung eines flüssigen Düngemittelgemisches. Lappelmann Engelbert). Пат. ФРГ 928409, 31.05.55

Приспособление состоит из концентрич. трубок, соответственно поднимающихся или опускающихся над поверхностью почвы и соединенных через краны и редукционный вентиль с сборниками для жидкого и газообразного NH_3 и др. удобрений. Смешение последних происходит около выходного отверстия трубок перед поступлением в почву. Указанное приспособление может устанавливаться и передвигаться на тележке для навозной жижи. Д. К.

55074 П. Производство ростовых веществ для растений. Мак-Ферсон (Producing vegetable growths. McPherson J. F.). Австрал. пат. 154558, 7.01.54

Произ-во улучшенных ростовых в-в, содержащих некоторые кол-ва следующих ингредиентов: суперфосфата, $(NH_4)_2SO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$ и H_3BO_3. А. И.

55075 П. Смеси солей тяжелых металлов, применяемые в качестве удобрения, прилипающего к листьям и семенам. Хвала, Затлер (Als Blatt-und Samendüngemittel verwendbare Schwermetallsalzmischungen. Chwala August, Sattler Ludwig W.). Пат. ФРГ 901058, 17.03.53 [Chem. Zbl. 1954, 125, № 48, 11030 (нем.)]

Патентуется смесь солей тяжелых металлов (напр., Fe, Cu, Mn, Mg, Ti и B), особенно солей микроэлементов, содержащая инертные по отношению к солям защитные коллоиды: желатину, животный клей, альбумин, крахмал, танин и сухой сульфитный щелок. Отношение кол-ва смеси солей к адсорбирующим в-вам (кизельгур, тальк, уголь и т. п.) находится в пределах между 20 : 80 и 80 : 20; защитные коллоиды прибавляются в кол-ве 11%. В чистых промывных сосудах при употреблении даже жесткой воды образования нерастворимых соединений не происходит. Прилипаемость полученного сухого распыляемого материала к гладкой кожуре семян повышена. И. Л.

55076 П. Способ получения продуктов, восполняющих отсутствие микроэлементов в растениях. Глёсс (Produits contre les carences des végétauxterrestres en oligo-éléments et procédé pour leur obtention. Gloess M. P. P.), Франц пат. 1038384, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1130 (нем.)]

Для питания растений микроэлементами морские водоросли высушиваются, очень тонко размалываются и вводятся или непосредственно в засеянную почву или добавляются к удобрениям. У. А.

См. также: 55471

ПЕСТИЦИДЫ

55077. Исправление к статье «Фторацетамид как родентицид». Чапман, Филлипс (Erratum Chapman C., Phillips M. A.), J. Sci. Food and Agric., 1955, 6, № 7, 412 (англ.)
К РЖХим, 1955, 52426

55078. Разработка новых пестицидов. Болдит (The development of a new pesticide. Baldit G. L.), Chemistry and Industry, 1956, № 1, 2—5 (англ.)

Краткий историч. очерк развития в области хим. средств борьбы с болезнями и вредителями растений и с сорняками. Ю. Б.

55079. Борьба с сорняками и инсектициды. Хант (Weed control and insecticides. Hunt J. L.), Einanc. Times, suppl. Agriculture 1956, 30 Jan., 17 (англ.)

Краткий обзор применения наиболее распространенных гербицидов и инсектицидов в с. х. Ю. Б.

55080. О применении удобрений и инсектицидов на фермах в Сибруке. Карсон (How fertilizers, insecticides are used, and why, at Seabrook farms. Carson Hamilton C.), Agric. Chemisals, 1953, 10, № 10, 30—32, 101 (англ.)

55081. Успехи в борьбе с насекомыми. Бил (Developments in insect control. Beal James A.), Arborist's News, 1955, 20, № 12, 89—96 (англ.)

Обзор новейших работ, проводимых в США в области хим. и биологич. средств борьбы с насекомыми-вредителями деревьев. Ю. Б.

55082. Испытание инсектицидных восков для натирки полов. Дёринг (Zur Prüfung insektizider Bohnerwachse. Döhring E.), Fette-Seifen-Anstrichmittel, 1956, 58. № 1, 7—13 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучено инсектицидное действие на комнатных мух различных видов воска, содержащих (в %): γ-ГХЦГ 0,3—7,5, ДДТ 1 или смесь ДДТ и γ-ГХЦГ 7,5. Во всех случаях не удалось получить удовлетворительных результатов. Ю. Б.

55083. Аэрозольный дезодорирующий инсектицид. Трейдман (Aerosol deodorant insecticides. Trademan Leo), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 1, 149, 171 (англ.)

Хлордан (I) высокоэффективен против мух, тараканов, пауков, серебряной рыбки, многоножек и муравьев. Все эти насекомые в большинстве находятся вокруг свалок пищевых отходов и т. п., издающих сильный запах вследствие жизнедеятельности на них многочисленных микроорганизмов. Поэтому для борьбы с указанными насекомыми и одновременного уничтожения запаха предложено применять препараты, содержащие I и эффективный гермицид, напр., четвертичное аммониевое соединение (II). Кроме I и II препарат должен содержать р-ритель, низкокипящее в-во для образования летучей смеси, а также в-во с быстрым

парализующим насекомых действием, напр., пиретрины (III). Препараты обладают длительным инсектицидным и дезодорирующим действием, не корродируют железные предметы. В качестве примера приведен препарат следующего состава (в %): I 2,25; II 0,10; *изо*-C_3H_7OH 5,00; технич. пиперонилбутоксид 0,115; III 0,046; дезодорированный керосин 67,49 и фреон 12 25,00. З. Н.

55084. **Изучение механизма синергического действия инсектицидов. III. Торможение ферментативной детоксикации пиретринов дигидрокониферилловым спиртом и родственными ему соединениями. Мацубара** (殺虫劑に於ける共力作用機構に關する研究. 第3報. ピレトリンの酵素的解毒に對する Dihydroconiferyl Alcohol 及び關連化合物の阻害について. 松原弘道), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1955, 20, № 4, 117—120 (япон.; рез. англ.)

На комарах *Culex pipiens* var. *pallens* Coqui. и комнатных мухах *Musca domestica vicina* Macq. изучено взаимоотношение между ферментативной детоксикацией (ФД) пиретринов (I) и синергич. эффектом I с некоторыми в-вами при быстром параличе насекомых. На мухах получены следующие результаты (приведены испытуемое в-во, торможение ФД в % и степень синергизма): дигидрокониферилловый спирт 69,7 и 1,27; γ-(*м*-метоксифенил)-пропиловый спирт 0,0 и 0,48; γ-(*п*-оксифенил)-пропиловый спирт 17,1 и 0,66; γ-фенилпропиловый спирт 45,6 и 0,57; гваякол 99,0 и 2,39; анизол 71,4 и 1,70; фенол 75,9 и 2,30. Из данных опытов авторы заключают, что механизм синергич. действия при параличе мух заключается в торможении синергистом ФД I. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 16626. З. Н.

55085. **ПВП-иод в борьбе с вредителями сельского хозяйства. Келлог** (PVP-Iodine in agricultural pest control. Kellog Henry B.), Farm Chemicals, 1956, 119, № 1, 41—43 (англ.)

α-Пирролидон при р-ции с ацетиленом под давлением образует N-винилпирролидон, способный полимеризоваться. Полимер (ПВП) (I) нашел разностороннее применение. I в препаратах селективных гербицидов (с KCNO или фенилмеркурацетатом) для борьбы с ползучими сорняками полностью уничтожает вредное действие активных в-в на культурные растения. Препарат, содержащий I и иод (ПВП-иод) (II), является высокоактивным фунгицидом и при опрыскивании 0,01—0,1%-ными водн. р-рами уничтожает *Septoria chrysanthemi*, *Cylindrosporium chrysanthemi* виды *Pythium*, *Rhizoctonia*, *Fusarium*, *Verticillium*, *Alternaria* и т. д. Как инсектицид II в виде 0,1—5%-ных дустов эффективен против нематод *Aphelenchoides ritzema-bosi*, *Meloidogyne* и др., в виде водн. р-ров — против красных паутинных клещиков *Tetranychus binaculatus*, тлей *Macrosiphum sanborni*, обитающих в почве многоножек *Scutigerella immaculata*, проволочников, различных личинок — почвенных вредителей. При испытании на нематодах *Panagrellus redivivus* 0,1-ный водн. р-р II был равен по эффективности аналогичному препарату хлорпикрина, но для целей фумигации лучше последнего, так как обладает значительно меньшей упругостью пара. Кроме того, II даже в виде 20%-ных водн. р-ров нетоксичен для теплокровных животных и человека, а также нефитотоксичен. II очень хорошо растворим в воде. З. Н.

55086. **Изучение водных суспензий инсектицидов. Часть V. Сорбция инсектицидов почвами. Барлоу, Хадавей** (Studies on aqueous suspensions of insecticides. Part V. The sorption of insecticides by soils. Barlow F., Hadaway A. B.), Bull. Entomol. Res., 1955, 46, № 3, 547—559 (англ.)

Рассмотрены некоторые процессы, вызывающие потерю токсичности инсектицидных суспензий на поверхности почвы. По мнению авторов, поверхностное поглощение инсектицида является первым этапом потери токсичности, за которым следует каталитич. разложение (напр., разложение ДДТ окисью Fe). Исследование сорбционных свойств 18 почв из различных частей света показало, что наиболее активными являются тропич. латеритные почвы. Попытки найти способы снижения сорбционной силы почв не имели успеха. Е. Г.

55087. **Токсичность ДДТ и ГХЦГ для земляного червя** *Costelytra zealandica* (White). **Хой** (Toxicity of some hydrocarbon insecticides to earthworms. Hoy J. M.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1955, **A37**, № 4, 367—372 (англ.)

Лабораторные опыты проводили с *C. zealandica* на двух образцах почв с пастбищ — с умеренным (УС) и низким (НС) содержанием органич. в-в—путем опрыскивания поверхности инсектицидными препаратами. На УС значительную смертность червя вызвал ДДТ в дозе 80 *кг/га*; γ-ГХЦГ и сырой ГХЦГ мало активны. На НС 100%-ную смертность червя вызвал только сырой ГХЦГ в дозе 20 *кг/га*. З. Н.

55088. **Выделение радиоактивного метаболита комнатными мухами, обработанными ДДТ, меченным C^{14}. Терьер, Шонброд** (The excretion of a radioactive metabolite by house flies treated with carbon[14] labeled DDT. Terriere L. C., Schonbrod Robert D.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, №,6, 736—739 (англ.)

Комнатные мухи (устойчивые (УМ) и чувствительные (ЧМ) (LD_{50} 0,3 *мкг* на 1 муху) к ДДТ разновидности) обрабатывались 1 *мкл* р-ра ДДТ в ацетоне (уд. активность ДДТ 400 имп /мин. на 1 *мкг*). Через 3—14 дней определялась активность в 4 фракциях): 1) поверхностная промывка CCl_4, 2) *н*-гексановый экстракт тканей, 3) CCl_4-экстракт экскрементов и 4) водн. экстракт экскрементов. Наименьшая активность обнаружена во фракции 1, затем 3,4 и 2. У одной разновидности ЧМ во фракции 4 выделилось 88% начальной активности. В других фракциях четкого различия в распределении активности у УМ и ЧМ не обнаружено. З. Н.

55089. **Стабильность, совместимость и другие технологические сведения о малатионе и его препаратах. Часть II. Йост, Фредерик, Мигрдичян** (Data on malathion formulations. Part II. Yost J. F., Frederick J. B., Migrdichian V.), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 10, 42—44, 105—107 (англ.)

Дусты и эмульсии малатиона (I) стабильны, если не содержат щел. агентов и Fe. Дусты на тальке и некоторых сортах пирофиллита сохраняют I почти без изменения в течение 2 лет. Совместимость I с фунгицидами зависит от последних. Не действуют на I в течение 2 лет каптан, препараты S, спергон. Сильно разлагают I парзат, фермат, некоторые препараты Cu, аразан и тирам. Из инсектицидов вполне совместимы с I овотран, каратан, γ-ГХЦГ, хлордан, ДДТ и метоксихлор. Разлагают I арамит и токсафен. Из удобрений и в-в, улучшающих структуру почвы, совместимы с I KCl, гипс, суперфосфат; несовместимы $MgCO_3$, мочевина и фосфорит. Часть I см. РЖХим, 1956, 40147. З. Н.

55090. **Полевые опыты с водорастворимыми инсектицидами для борьбы с личинками комаров на калифорнийских пастбищах. Гахан, Малхерн** (Field studies with water-soluble insecticides for the control of mosquito larvae in California pastures. Gahan James B., Mulhern Thomas D.), Mosquito News, 1955, 15, № 3, 139—143 (англ.)

Инсектициды Байер L-13/59 (I) и Шелл OS 2046 (II) при помощи особого дозатора вводили в поток воды, направляемой на орошаемые пастбища. Конц-ии I 3 и $1 \cdot 10^{-4}$% и II $1 \cdot 10^{-4}$% вызывали гибель личинок комаров *Aedes* на 99,9—100%. Образцы воды взятые

через два дня после применения I, вызывали 100%-ную гибель личинок, но через 8 дней подобные образцы были мало эффективны. Отсутствие эффекта в случае осушения пастбища после его обработки с последующим повторным затоплением необработанной водой объясняют щел. характером почвы. Е. Г.

55091. Борьба с тлей *Therioaphis maculata* **(Buckton) на люцерне. Рейнолдс, Андерсон** (Control of the spotted alfalfa aphid on alfalfa in southern California Reynolds H. T., Anderson L. D.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 6, 671—675 (англ.)

Для борьбы с люцерновой тлей ***Therioaphis*** *maculata* (Buckton) на люцерне испытаны систокс (I), паратион (II), токсафен (III), эндрин (IV), препарат 12008 (Am. Cyanamid), малатион, ДДТ, пертан (V), никотин (VI), метасистокс (VII), ротенон, ТЭПФ и АС 528 (2,3-*n*-диоксантиол-S,S-бис(0,0-диэтилдитиофосфат). В виде препаратов для опрыскивания наиболее эффективными (87—97% уменьшения зараженности посевов) были (указаны нормы расхода в *кг/га*): I 0,2; VII 0,3; II 0,2; III 2; IV 0,2; смесь ТЭПФ 1+ДДТ1; в виде дустов наиболее эффективна смесь III 3,5+ДДТ 1+сера 9,5, а также II 0,3. Наименее эффективными оказались V и VI. З. Н.

55092. Устойчивость к овицидам яиц платяной вши. Кол (Resistance to ovicides by eggs of the body louse. Cole M. M.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 6, 764—765 (англ.)

Против устойчивых к ДДТ разновидностей вши *Pediculus humanus humanus* L. испытаны путем помещения яиц на пропитанную ацетоновым р-ром инсектицида ткань (приведены инсектицид, конц-ия в %, смертность в % устойчивых и неустойчивых насекомых) γ-ГХЦГ 1, 92, 95; динитроанизол, 10, 84,72; лаузето 10, 15, 61. З. Н.

55093. Действие некоторых инсектицидов в почве на хлебные злаки. Босуэлл, Клор, Пеппер, Тейлор, Гилмер, Картер (Effects of certain insecticides in soil on crop plants. Boswell Victor R., Clore W. J., Pepper Bailey B., Taylor Clifford B., Gilmer Paul M., Carter Robert L.), Techn. Bull. U. S. Dept Agric., 1955, № 1121, 1—59 (англ.)

Приведены результаты многолетнего изучения действия ДДТ, ГХЦГ, хлордана, дильдрина, альдрина, паратиона и токсафена в почве на хлебные злаки в различных районах США. Чувствительность хлебных злаков к ДДТ, ГХЦГ и хлордану изменяется в разных местностях, что объясняется, повидимому, неравномерной смешиваемостью инсектицидов с почвой в момент применения и различной устойчивостью инсектицидов в различных почвах. Ю. Б.

55094. Обзор токсикологических свойств и безопасность применения 2,2-бис-(*n*-хлорфенил)-1,1-дихлорэтана (ТДЭ, ДДД, Ротан). Хаг, Кампмейер (A review of toxicologic considerations pertinent to the safe use of 2,2-bis (p-chlorophenyl)-1,1,-dichloroethane (TDE, DDD, Rhothane). Haag H. B., Kampmeier Carlos), Agric. Chemicals, 1955, **10**, № 9, 85, 123—126 (англ.)

Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что ДДД значительно менее токсичен для теплокровных, чем ДДТ, и вполне безопасен для с.-х. рабочих при его применении. Для некоторых продовольственных культур в США установлены допустимые остатки ДДД в кол-ве $\leqslant 7 \cdot 10^{-4}$%. Ю. Б.

55095. Опасность, связанная с применением пестицидных препаратов. Часть I. Кук (Hazards in pest control operations. Part I. Cook Warren A.), Mod. Sanit., 1955, **7**, № 12, 22, 42—45, 47 (англ.)

Приведены данные по токсичности для теплокровных инсектицидных и родентицидных препаратов. Безопасная конц-ия паров инсектицидов при экспозиции 8 час. составляет (в *мг* на *м*³): для ДДТ 2,0, альдрина 0,25, дильдрина 0,25, линдана 0,5, пентахлорфенола 0,5, хлордана 2,0, метоксихлора 15, паратиона (I) 0,1, малатиона (II) 15, мышьяковистого ангидрида 0,5, арсената кальция 0,3, фторидов (NaF и Na_2SiF_6)2,5. Острая токсичность LD_{50} в *мг/кг* для крыс равна для I 3, II 1845, диазинона 100—150, диптерекса 450, пиперонилбутоксида 11500, пиперонилциклогексана 5200, аллетрина 680, стробана 200, пиретрина 200. Ю. Б.

55096. Филипин — новый антибиотик, активный в борьбе с грибками. Амман, Готлиб, Брок, Картер, Уитфилд (Filipin, an antibiotic effective against fungi. Ammann Alfred, Gottlieb David, Brock Thomas D., Carter Herbert E., Whitfield George B.), Phytopathology, 1955, **45**, № 10, 559—563 (англ.)

Из культуры плесени *Streptomyces filipenensis* выделен новый антибиотик — филипин (I), эффективный в борьбе с грибковыми заболеваниями растений и животных и малотоксичный для растений. I выделяют экстракцией из плесени и очищают дальнейшей обработкой петр. эфиром и $CHCl_3$. I растворим в CH_3OH (II), C_2H_5OH и C_4H_9OH (III), пиридине (IV), диметилформамиде и CH_3COOH (V) и не растворим в воде. Р-р I и II имеет максимумы поглощения УФ-лучей при 322, 338 и 355 *mμ* и минимумы — при 328 и 347 *mμ*. Молекула I не содержит N, S и галоидов и содержит сопряженные двойные связи. Указаны R_f I для следующих систем р-рителей: вода, насыщенная III, 0,91; III: V: вода (2 : 1 : 1) 0,95; III: IV: вода (1 : 0,6 : 1) 0,96; 3%-ный водн. р-р NH_4Cl 0,00; 50%-ный водн. ацетон 0,72; III, насыщенный водой 0,00; бензол: V: вода (2 : 2 : 1) 0,18. Ю. Б.

55097. Об антибактериальных свойствах некоторых гербицидов. Дуброва Г. Б., Сб. науч. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1955, № 9, 43—51

Изучено бактерицидное действие (БД) дихлоральмочевины, 2,4-Д (I), Na-соли 2М-4Х (II), изопропилфенилкарбамата и изопропил-N-3-хлорфенилкарбамата (III) на бактерии, вызывающие порчу пищевых продуктов: *Staphylococcus aureus*, штамм 209; *Bacillus subtilis*; *Bacterium coli*; *Pseudomonas* (*fluorescens*), штамм 15 и *Bacterium proteus*. I, II, III обладают избирательным действием на грамположительную микрофлору, однако из-за слабого БД и присущего им запаха не могут быть использованы при консервировании продуктов. В кислой среде БД гербицидов на изученные виды бактерий усиливается. Ю. Б.

55098. Влияние некоторых фунгицидов на термическую устойчивость спор *Bacillus coagulans* var. *thermoacidurans*. **Эль-Биси, Ордал, Нелсон)** (The effect of certain fungicides on the thermal death rate of spores of *Bacillus coagulans* var. *thermoacidurans*. El-Bisi Hamed M., Ordal Z. John, Nelson A. I.), Food. Res., 1955, **20**, № 6, 554—558 (англ.)

Наибольшее снижение термич. устойчивости *B. coagulans* при нагревании зараженного томатного сока до 96° вызвали $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, манеб, каптан и дихлон в конц-ии 100 *мг/кг*. Указанные фунгициды, а также цинеб, задерживали прорастание спор на прогревавшемся агаре в конц-иях 0,5—50 *мг/кг*. З. Н.

55099. Клешнеобразные комплексы железа для борьбы с хлорозом фруктовых деревьев. Боулд (Chelated iron compounds correct lime-induced chlorosis in fruit crops. Bould C.), Agric. Rev., 1955, **1**, № 1, 55—56 (англ.)

Для борьбы с хлорозом цитрусовых, который вызы-

вается недостатком Fe в почве, применяется с большим эффектом обработка почвы комплексами Fe с этилендиаминотетрауксусной к-той (Fe-I) в кол-ве 10—20 *г* на 1 дерево. Для борьбы с известковым хлорозом этот метод менее эффективен, так как Fe-I разлагается известью; в этом случае Fe-I требуется 100—300 *г* на 1 дерево. Хорошие результаты дает применение путем внесения в почву гораздо более стойкого к щелочам железного комплекса диэтилентриаминопентауксусной к-ты (Fe-II). Значительно эффективнее опрыскивание листвы деревьев препаратом, содержащим 0,05—0,1% железного комплекса Fe-II. З. Н.

55100. Химия, технология и механизм действия гербицидов. Мюнхберг (Zur Chemie, Technologie und Wirkungsweise der Herbicide. Münchberg Paul), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 3, 63—67; № 4, 96—100 (нем.)

Обзор. Неорганич. и органич. гербициды сплошного и избирательного действия и регуляторы роста растений. Библ. 37 назв. Ю. Б.

55101. Борьба химическими средствами с древесно-кустарниковой растительностью на мелиоративных каналах. Зеланд М. Г., Загорский И. М., Гидротехника и мелиорация, 1956, № 4, 28—34

55102. Эффективность кубовых остатков в борьбе с повиликами (Предварит. сообщ.). Карапетян Н. О., Сб. науч. тр. Арм. с.-х. ин-та, 1955, № 9, 73—81 (рез. арм.)

55103. Повреждения молодых лимонных деревьев 2,4-Д. Калаван, Де-Вулф, Клоц (Severe damage to young citrus trees from 2,4-D. Calavan E. C., Dewolfe T. A., Klotz L. J.), Citrus Leaves, 1956, 31, № 1, 8—9, 24 (англ.)

Молодые лимонные деревья в возрасте до 6 лет чрезвычайно чувствительны к 2,4-Д. В связи с этим рекомендованы следующие предосторожности: нельзя использовать инсектицидные препараты, содержащие 2,4-Д (обычно в конц-ии $4 \cdot 10^{-4}$%), следует избегать применения 2,4-Д в лимонных питомниках; опрыскиватели перед употреблением необходимо тщательно очищать от 2,4-Д; при борьбе с сорняками около молодых лимонных деревьев с помощью 2,4-Д опрыскивание в радиусе 60 *см* у ствола деревьев не производить. Ю. Б.

55104. Повреждения молодых деревьев, вызываемые 2,4-Д. Калаван, Де-Вулф, Клоц (2,4-D causing severe damage to young tress. Calavan E.C., DeWolfe T. A., Klotz L. J.), Calif. Citrograph, 1956, 41, № 3, 82, 114—115 (англ.)

См. предыдущий реф. Ю. Б.

55105 П. Инсектицидный состав. Эверсдейк, Тил (Insecticidal composition. Eversdijk Marinus S., Tiel Nicolas, van) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512114, 19.04.55

Состав содержит керосиновый р-р большого кол-ва ГХЦГ с $>75\%$ γ-изомера и $<40\%$ (преимущественно 5—35%) от веса γ-ГХЦГ нейтр. смолы. З. Н.

55106 П. Эфиры пиперониловой кислоты и содержащие их инсектицидные составы (Ester of piperonylic acid and insecticidal compositions thereof) [Stafford, Allen & Sons, Ltd]. Англ. пат. 716519, 6.10.54

Препарат содержит *н*-бутоксиэтоксиэтиловый эфир пиперониловой к-ты (I) вместе с экстрактом пиретрума, напр. 2% I и 0,025% пиретринов в керосиновом р-ре. З. Н.

55107 П. Средство для отпугивания насекомых (Insektenabhaltendes Mittel) [Gilag akt.-ges.]. Швейц. пат. 304641, 16.02.55 [Chimia, 1955, 9, № 8, 193 (нем.)]

Репеллентный препарат, содержит ацилированный N-(1-цианциклогексил)-алкиламин и диалкиламид карбоновой к-ты, имеющий ароматич остаток. Ю. Б.

55108 П. Новые амиды-репелленты и способ их получения. Утцингер (Nouvelles amides et insectifuges et procédé pour leur préparation. Utzinger G.). Франц. пат. 1080265, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 984 (франц.)]

Отпугивающий насекомых состав содержит смачиватель и соединения с общей ф-лой: $R^1CH_2CH(COR^4)$-$CON(R^2)R^3$, где R^1 — галоидарильный, алкил- и алкокси-радикалы, R^2, R^3, R^4 — алкил-радикалы. Ю. Б.

55109 П. Превращение пестицидов и гербицидов в легко диспергируемую форму. Бёнер, Штуммейер (Conversion of pesticides and weed killers into a readily dispersible form. Boehner Georg, Stummeyer Herbert). Канад пат. 513835, 21.06.55

Способ превращения пестицидов и гербицидов в легко диспергируемую форму состоит в смешении в-в с водой в присутствии сульфитцеллюлозной отходной жидкости водорастворимых декстринов или декстроз с последующим механич. превращением в тонкие дисперсии. Компоненты смеси берут в таких соотношениях, чтобы в результате обработки получить пластичную массу. Ю. Б.

55110 П. Прибор для распыления (Atomizing apparatus) [Safca Fillings Ltd]. Австрал. пат. 165324, 6.11.55

Прибор для очень тонкого распыления инсектицидов, красок и т. д., смешанных со сжиженным газом, представляет собой контейнер, одна стенка которого имеет гнездо с клапаном. Стержень этого клапана связан с противоположной стенкой контейнера, которая может упруго прогибаться, так что на клапан действует сила, деформирующая стенку, и давление газа в контейнере. З. Н.

55111 П. Вспомогательные вещества для пестицидных препаратов, применяемых путем опрыскивания. Швебель (Hilfsstoffe für Spritzmittel zur Schädlingsbekämpfung. Schwaebel Franz Xaver) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925800, 31.03.55

При получении пестицидных препаратов применяют добавку, обладающую свойствами диспергатора, прилипателя и растекателя. Добавка представляет собой сухой остаток (СО), получаемый при синтезе уксусноэтилового эфира из ацетальдегида в присутствии алкоголята алюминия, содержащего примесь $AlCl_3$. Напр.: а) 45 ч. СО смешивают с 20 ч. хлорокиси Cu, 15 ч. S и 10 ч. целлюлозной смолы (I) и 10 ч. $CaCO_3$ и полученный препарат применяют в виде 0,5%-ной водн. суспензии для борьбы с болезнями растений, вызываемыми грибами *Peronospora*, *Oidium*, *Fusicladium* и др.; б) смесь 25 ч. СО, 25 ч. основного ацетата Al, 20 ч. алкилдитиокарбамата Fe, 50 ч. $CaCO_3$, 5 ч. каолина и 10 ч. I используют в виде 0,5%-ной водн. суспензии в борьбе с *Fusicladium*. Ю. Б.

55112 П. Метод и состав для торможения роста микроорганизмов. Уинклер (Method and composition for inhibiting the growth of microorganisms. Winkler Joseph) [Fumol Corp.]. Пат. США 2722483, 1.11.55

В качестве действующего начала состав содержит смесь 50—83% дегидрацетовой к-ты или ее некоторых производных и 50—17% соответственно синергиста (бензойной к-ты или ее производного). З. Н.

55113 П. Фунгицидные препараты (Fungicidal preparations.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 164155, 4.08.55

Состав для борьбы с грибками, в частности на растениях, содержит в качестве действующего начала одно

или больше в-в из группы арилнитрозосоединений общей ф-лы $RR''NC_6H_4NO$ или солей этих соединений, в особенности с сильными неорганич. к-тами. В ф-ле R и R″—H или углеводородный радикал, содержащий ⩽16 C-атомов на группу. NO-группа находится в *м*-, *о*- или *п*-положении. Состав содержит также инертный наполнитель и (или) разбавитель, при желании можно добавлять прилипатели и эмульгаторы. З. Н.

55114 П. Гермицидные составы (Germicidal compositions) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 719617, 8.12.54

Составы содержат смеси изомерных ди-*изо*-децилдиметиламмонийгалогенидов или гидроокисей (I) в смеси с другими детергентными или щел. моющими соединениями. I в избытке р-ра Na_2CO_3 совместимы с водорастворимыми силикатами и фосфатами. З. Н.

55115 П. Гермицидные детергенты. Хадсон, Скотт (Germicidal detergents. Hudson Bertram J. F., Scott Alan D.) [Lever Brothers and Unilever Ltd]. Канад. пат. 510521, 1.03.55

Гермицидный детергентный состав содержит детергент в смеси с небольшим кол-вом (до 6% от веса детергента) галоидированного 2,2′-диоксидифенилового эфира, напр. 2,2′-диокси-5,5′-дихлор- или 2,2′-диокситетрагалоиддифениловый эфир. З. Н.

55116 П. Предохранение материалов от грибов и в особенности от плесени. Лаусс (Verfahren zum Schutz von Materialien gegen Pilze, insbesondere Schimmel. Labousse Joseph Edouard Gustave) [Soc. des Usines Chimiques Rhône — Poulenc]. Пат. ФРГ 929824, 4.07.55

Способ предохранения различных материалов, в том числе применяемых в электро- и радиопромышленности, от плесени, состоит в том, что вблизи, а иногда внутри предохраняемых предметов, или в умеренно проветриваемых помещениях помещают изделия из пластмассы (П), пластификатор которой полностью или частично состоит из летучего фунгицида (I). В качестве I можно использовать летучие, липофильные и нерастворимые в воде фракции антраценового масла с т. кип. 95—100°/10 *мм*. I содержится в П в таком кол-ве, что его пары насыщают атмосферу внутри помещения. Ю. Б.

55117 П. Метод и состав для борьбы с нежелательной растительностью. Сунзи (Method and composition for the control of undesired vegetation. Swezey Arthur W.) [The Dow. Chemical Comp.]. Пат. США 2714063, 26.07.55

Метод задержки роста растений состоит в обработке корневой рассады и прорастающих семян фитотоксичной конц-ией в-в общей ф-лы: $2,4\text{-}R_2C_6H_3OC_3H_6OH$ (один R—Cl, другой R—H или CH_3). Эту обработку проводят таким образом, чтобы не препятствовать нормально развивающимся растениям. В. У.

55118 П. Состав и метод борьбы с нежелательной растительностью (Composition and method for the control of undesired vegetation) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 715856, 22.09.54

Препарат, тормозящий рост корней растений, содержит в качестве активного начала соединения с общей ф-лой $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3O\ _nH_{2n}OH$(I), где $n=2$ или 3, в смеси с инертным твердым в-вом (ТВ) (тальк, пирофилит, аттапульгит, глина, гипс, диатомит, фуллерова земля или бентонит). К порошкообразному препарату могут быть добавлены смачиватель (С), эмульгатор или прилипатель (П) для применения в виде водн. дисперсии. I можно также смешивать со С и диспергатором (Д) без добавки ТВ, и смесь в этом случае используют в качестве концентрата суспензии. Препарат I можно применять в виде водн. эмульсии с нефтяными фракциями или алифатич. маслами, а также с толуолом, ацетоном, низшими алифатич. спиртами, жидкими галоидуглеводородами и синтетич. органич. маслами. В качестве Д, С и П предложены казеинаты щел. и щел-зем. металлов, кровяной альбумин, щел. соли высокомолекулярных алкилсульфатов, частично нейтрализованные продукты сульфирования нефтяных масел, природные глицериды, сульфированные производные фенолов и ароматич. к-т, мыла, продукты конденсации окиси алкилена, фенолов и органич. к-т, алканоламины, комплексы эфирокислот и сложных эфиров, напр. алкиларилсульфокислоты типа накконоль, Na-соль сульфированного продукта конденсации нафталина и формальдегида типа даксад, дибутилфениловый моноэфир полипропиленгликоля (содержит 8—12 C_3H_6-радикалов), эфиры олеиновой к-ты и полиэтиленгликоля, модифицированный смешанный полигликолевый эфир нефтяных сульфонатов. Ю. Б.

55119 П. Метод и состав для борьбы с нежелательной растительностью. Сунзи (Method and composition for the control of undesired vegetation. Swezey Arthur W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2712990, 12.07.55

Способ торможения роста растений состоит в воздействии на прорастающие семена и молодые сеянцы соединений с общей ф-лой $2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OC_nH_{2n}OH$, где $n=2$ или 3. Обработку производят при нормальных условиях роста растений. Ю. Б.

55120 П. Составы и методы борьбы с древесной растительностью. Аллен (Compositions and methods for killing woody growth. Allen William W.) [American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 515412, 9.08.55

Безводный состав для борьбы с покоющейся и находящейся в стадии активного роста древесной растительностью содержит в качестве активного начала ≈5% смеси 2,4-Д и 2,4,5-Т (1—3 : 1), а также ≈80% масла и ≈15% промежуточного р-рителя. Ю. Б.

55121 П. Метод борьбы с сорняками и гербицид. Тодд (Herbicidal process and product. Todd Charles W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2723193, 8.11.55

Метод борьбы с сорняками состоит в обработке места их роста достаточным кол-вом: а) фенилалкилмочевины общей ф-лы $X_{n-1}Y_{m-1}C_6H_{6(n+m-1)}N(-)C(=A)-N=$, где X — галоид, Y — C_1 — C_5-алкильный или алкоксильный радикалы, *n* и *m* — целое число 1—4, причем их сумма должна быть <7; по крайней мере одна валентность N-атома должна быть связана с насыщ. C-атомом C_3 — C_5-алкенильного радикала, а оставшиеся валентности — с H или C_1C_5-алкилом; A — кислород;

б) замещ. мочевины общей ф-лы $R^1R^2NC(=A)NR^3R^4$, где R^1 двуядерный ароматич. радикал, напр., нафтил, галоиднафтилы, низшие алкилнафтилы, нитронафтилы, сульфонафтилы, бифенилилы, галоидбифенилилы, низшие алкилбифенилилы, нитробифенилилы или сульфобифенилилы; R^2, R^3 и R^4 — H или C_1 — C_3-алкилы, причем, хотя бы один из них — алкил. З. Н.

55122 П. Регуляторы роста растений. Джейн, Дей, Нолан (Plant growth compositions. Jayne David W., Jr, Day Harold M., Nolan Kenneth G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515168, 2.08.55

Состав для регулирования роста растений содержит в качестве активного начала бензотиазолильное соединение общей ф-лы: XC_6H_3 (кольцо с S и N) C—O—Y—COOH, где X—H или галоид, Y — 2-валентный углеводородный радикал, содержащий <9 C-атомов, напр. бензотиазолиловый эфир гликолевой к-ты, а также большое кол-во иертного носителя. З. Н.

55123 П. Гербицидный состав. Уоррен (Herbicidal composition. Warren John C.R.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2721124, 2721125, 2721126, 2721127, 2721128, 2721129, 2721130, 2721131, 2721132, 2721133, 18.10.55

Замерзающие при низкой т-ре гербицидные составы содержат (в вес.%) в качестве действующих начал следующие эфиры (каждый пункт соответствует отдельному патенту): а) изопропиловый (ИП) 2,4-Д (**I**) 30—60 и *втор*-бутиловый (ВБ) 2,4-Д (**II**) 40—70 соответственно; б) этиловый (Э) 2,4-Д 80—45 и **I** 20—55; в) *н*-бутиловый (НБ) 2,4-Д 35—70 и изобутиловый (ИБ) 2,4-Д (**III**) 65—30; г) НБ 2,4,5-Т 50—85 и ИБ 2,4,5-Т (**IV**) 50—15; д) ИП 2,4,2-Т (**V**) 5—55 и ВБ 2,4,5-Т (**VI**) 95—45; е) Э 2,4,5-Т 20—60 и **V** 80—40; ж) **IV** 40—75 и **VI** 60—25; з) **V** 20—50 и **IV** 80—50; и) **III** 35—65 и **II** 65—35; к) **I** 10—40 и **III** 90—60. З. Н.

55124 П. Подавление боковых побегов у растений табака. Андерсон, Вильсон (Control of suckers in tobacco plants. Anderson Donald B., Wilson Robert W.) [Patent and Development, Inc.]. Пат. США 2720451, 11.10.55

Метод предотвращения роста боковых побегов (БП) у растений табака состоит в обработке верхней части стебля растений маслянистым жидким составом, подавляющим рост БП. Обработка производится в период пинцировки перед началом роста БП. Состав применяется в кол-ве, достаточном для полного покрытия поверхности стебля, на котором развиваются БП, и для покрытия осевых листьев, на которых образуются почки БП. Обработка прекращает рост почек БП. Ю. Б.

См. также: Инсектициды: анализ 54867; 16121Бх; получение, 55699, 55700, 55741, 55742, 55744, 55745, 55882; действие на растения 16459Бх; строение 54367; 16535Бх; механизм действия 16240Бх; 16337Бх; токсикология и техника безопасности 57043; 16917Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 54388, 54467; растительные 16525Бх; получение 55691, 55718, 55719; антисептики 56508; кремнийорганич. бактерицид 57072; консервир. волокна 55810, 55811; консервирование пищи 56616—56621, 56640, 56661, 56717, 56725, 56726, 56730, 56737, 56786; техника безопасности 16939Бх. Регуляторы роста: синтез 54527; физ.-хим. св-ва 54078; получение 55734; содержание в растениях 16514Бх, 16516Бх; строение и действие 54367; 16515Бх, 16517—16519Бх; механизм действия 16499Бх, 16512Бх, 16513Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

55125. Изучение мокрого элемента воздушной деполяризации. Водонепроницаемость пористого угольного катода. Маки (空氣濕電池に關する研究 · 第3報 · 陽極の防水處理に關する基礎的研究 . 1. 槇良之), 電氣試驗所 報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, № 9, 28—32, 33 (япон.; рез. англ.)

Рассматривается вопрос о факторах, влияющих на скорость проникновения электролита (Э) в поры угольного электрода воздушной деполяризации. Исследовано влияние гидрофобизирующих в-в и состава Э на промокание электрода и его электрохим. характеристики. Промокание зависит от диаметра пор, гидростатич. давления, структуры и формы электрода, свойств гидрофобизирующих в-в. В качестве гидрофобизирующих в-в были исследованы парафин, полистирол, полиэтилен, неочищ. сырой каучук, тефлон, вазелин и полисиликоны, а в качестве Э 5,4 н. NaOH, 5,4 н. KOH и насыщ. водн. р-р NH_4Cl. Дано ур-ние скорости проникновения Э в поры электрода $dl/dt = (r^2/8\eta l)\{\Delta P + Dg(h - l_s \sin\psi) + (2\gamma/r) \times \times \cos\theta\}$, где P — разность давления на концах капилляра, η — вязкость Э, l — высота столбика Э в капиллярах, h — глубина погруженного в Э капилляра, D — уд. вес Э, g — ускорение силы тяжести, θ — краевой угол, γ — поверхностное натяжение Э. Может быть применена упрощенная ф-ла $-l - (h + \Delta h)\ln[1 - l/(h + \Delta h)] = (r^2 Dg/8\eta)\,t$. Данные в таблицах величины рассчитанной и фактич. скоростей показывают их полное совпадение. Показано, что проникновение Э в поры электрода зависит от величины $(2\gamma/r)\cos\theta$. Важным фактором выбора гидрофабизирующих в-в при применении их в конц. р-рах Э, наряду с их гидрофобизирующей способностью, является также их долговечность. Наиболее подходящим из всех рассмотренных гидрофобизирующих в-в являются парафин и полистирол. Р. Б.

55126. Влияние добавок сульфата натрия и сульфата магния на свойства свинцового аккумулятора. Пайер (Ólomakkumulátorok összehasonlító vizsgálata kénsav, nátriumszulfát és magnéziumszulfát elektrolitban. Páyer István), Magyar kém. folyóirat, 1955, 61, № 11, 346—351 (венг.; рез. нем.)

Установлено, что 5%-ная добавка сульфатов Na (или Mg) улучшает электрич. качества свинцового аккумулятора: не действует на внутреннее сопротивление и зарядку, но увеличивает срок службы аккумулятора. М.М.

55127. Электрохимическая промышленность Норвегии. Камеяма (ノーウルエー及びその電氣化學工業. 龜山直人), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 1, 2—12 (япон.)

55128. Пути развития электролиза в промышленности. Стендер В. В., Вестн. АН КазССР, 1956, № 3, 11—17

55129. Перспективы развития электролиза неводных растворов. Каване (非水溶液電解展望 · 河根誠), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, сент., 1—9 (япон.)

Обзор. Библ. 77 назв. М. М.

55130. Самоэмульгирующийся состав для полировки. Брокуэлл (Self-emulsifying buffing compositions. Brockwell V. C. H.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, 9, № 1, 29 (англ.)

Предлагается новый состав для полировки, содержащий абразивный порошок, стеарин и спец. эмульгатор, представляющий собой соединение типа эфира полиоксиэтилена. После полировки для нанесения гальванич. покрытия требуется предварительное обезжиривание изделий в органич. р-рителях или в щел. р-рах. Изделия, при полировке которых используется предлагаемый состав, перед нанесением покрытий требуют только тщательной промывки в горячей воде, в результате чего их поверхность становится чистой и свободной от загрязнений. И. Е.

55131. Некоторые промышленные применения процессов очистки металлов. Стритфилд (Some industrial applications of metal cleaning. Streatfield E. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 28, 855—861 (англ.)

Обсуждается механизм процесса обезжиривания металлич. поверхности и механизм действия смачивающих и омыляющих в-в. Рассматривается действие различных хим. в-в, применяемых для обезжиривания и травления металлич. поверхности, и способы промышленного осуществления процессов обезжиривания и травления (оборудование, хим. и электрохим. методы). Обсуждается также роль ультразвука для эффективности процессов очистки металлов. З. С

55132. Травление фасонных деталей. Санс (Contour-etching. Sanz Manuel C.), Aircraft Prod., 1954, 16, № 10, 391—400 (англ.)

Сравнивается хим. (I) и механич. (II) способ удаления металла с деталей различного профиля из Al-сплава. Сообщаются преимущества I перед II. Указывается, что при применении щел. р-ра (состав не указан) для I получается однородная травленая поверхность. Величина неровности травленой поверхности составляет 1,25—1,52 *мм*. Величина снимаемого слоя металла при I контролируется контрольно-электронным прибором. Установлено, что при I не происходит изменений хим. и физ. свойств поверхности. Получение деталей (III) конич. формы при I достигается при постепенном погружении или выгрузке их из ванны. При этом, контроль за скоростью движения III осуществляется другим контрольно-электронным прибором. Участки деталей, не подлежащих травлению, изолируются резиной, химически стойкой лентой, шелковой сеткой, фоточувствительными органич. покрытиями или Cu-покрытием. Высказано предположение, что I заменит многие механич. операции, так как это более быстрый и дешевый процесс. Е. Д.

55133. Изготовление сложных штампованных металлических деталей с помощью травления.—(Etching process produces intricate metal stampings.—), Prod. Engng, 1955, **26**, № 2, 218, 220 (англ.)

Процесс изготовления деталей сложного контура из тонкого металлич. листа с помощью травления аналогичен фотогравировке. Изображение детали из устойчивого в травильном р-ре в-ва (лака, краски) наносится, напр., литографским способом на тонкий (до 1 *мм*) лист металла, после чего открытые участки металла растворяются в подходящем травильном р-ре. Скорость растворения металла должна быть небольшой ~0,025 *мм/мин*, т-ра р-ра 6,7°. Описанный метод применим для Al, Cu, бронзы, латуни, стали и других металлов. С. К.

55134. Приготовление серной кислоты для протравливания. Пушнер (Die Aufbereitung verbrauchter Schwefelsäurebeizen. Puschner M.), Metall, 1953, **7**, № 21—22, 896 (нем.)

55135. Электролитическая шлифовка. Кошелькe (Das elektrolytische Schleifen. Koscholke G.), Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1955, 45, № 11, 562—563 (нем.)

Описаны результаты опытов, проведенных на лабор. установке с применением постоянного тока напряжением 20—40 *в* и силой 120—60 *а*. Анодом служила вращающаяся на шпинделе чугунная шайба, катодом — обрабатываемая деталь, изготовленная из твердого металла марки L2. В качестве электролита использовались водн. р-ры $NaNO_2$ и NaCl различных конц-ий. При этом расстояния между деталью и шайбой выбирались миним., чтобы тем самым предотвратить искрообразование. Чистота поверхности деталей после электролитич. шлифовки не отличалась от чистоты, полученной при механич. шлифовке, а максим. глубина шероховатости составляла 1 μ. В случае применения водн. р-ра Na_2SiO_3 в качестве электролита наряду с электролитич. процессом имеет место искровая эрозия, когда в зависимости от применяемой *D* можно произвести либо обдирку, либо чистовую обработку поверхности. Граница между обоими видами обработки для твердого металла L2 лежит в пределах 20 *а/см²* Я. М.

55136. К электролитической полировке. Хейес (Zum elektrolytischen Polieren. Heyes J.), Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1955, **45**, № 11, 593—594 (нем.)

Обсуждается благоприятное влияние процесса электрополировки на износостойкость втулок и зубчатых колес. Приводятся сравнительные данные о снижении коэфф. трения и уменьшении износа для деталей, подвергнутых электрополировке. Обсуждаются практич. и экономич. вопросы проведения электрополировки. З. С.

55137. Полировка и анодное оксидирование алюминия и его сплавов. Эрангель (Das Glänzen und die anodische oxydation von Aluminium und seinen Legierungen. Hérenguel J.), Metall, 1956, **10**, № 3-4, 99—103 (нем.)

Приведены данные, характеризующие поведение алюминия и его сплавов в процессах полировки и анодного оксидирования. Рассмотрены различные виды оксидирования (О): для защиты от коррозии, промышленное, декоративное, блестящее. Отмечено, что литейные сплавы, содержащие >5% Cu, не подвергаются анодному О, в то время, как содержащие 3—4% Cu могут защищаться от коррозии относительно тонким слоем. При содержании в сплаве 8—12% Si поверхность окрашивается в черный цвет, защитное действие слабое. Сплавы, содержащие до 8% Mg или 4—6% Zn и 1—3% Mg, легко покрываются хорошо защищающими толстыми оксидными слоями. Для промышленного О непригодны почти все литейные сплавы, практически применяются детали, отлитые в землю, в кокиль и под давлением, а также сплавы Al-Mg. Я. Л.

55138. Определение толщины барьерного слоя анодных окисных покрытий. Хантер, Фаул (Determination of barrier layer thickness of anodic oxide coatings. Hunter M. S., Fowle P.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 9, 481—485 (англ.)

Описан метод определения толщины окисных пленок барьерного типа, получаемых при анодной поляризации Al в химически неактивных электролитах, и барьерного слоя (БС) в окисных покрытиях пористого типа, получаемых в химически активных электролитах. В основе измерений лежит ранее установленный Хассом факт, что в химически неактивных электролитах, не оказывающих растворяющего действия на формирующийся окисел, толщина БС является линейной функцией напряжения и составляет 14А на каждый вольт приложенного напряжения (Hass G., J. Opt. Soc. America, 1949, **39**, 532). В окисных покрытиях пористого типа, которые образуются анодно в химически активных электролитах типа H_2SO_4, H_2CrO_4, $H_2C_2O_4$ и H_3PO_4, образующийся БС, как показали авторы при помощи описанной ниже методики, будет меньше, чем 14 А/*в*, что следует также и из того факта, что продолжает течь ток, больший, чем ток утечки. Толщина БС окисла анодированного Al определяется измерением силы тока/напряжения в 3%-ном р-ре винной к-ты, нейтрализованной NH_4OH до pH 5,5. Приближенное значение толщины БС в А равно 14-кратному наивысшему вольтажу, при котором еще не наблюдается резкого увеличения силы тока, которое имеет место при достижении значения вольтажа, отвечающего толщине барьера. Более точное значение толщины БС определяется из вольтажа, при котором течет ток, равный току утечки, определенного на свежезачищенном образце при наложении на него ранее определенного максим. напряжения. В случае покрытий, образованных на Al высокой чистоты, для которого ток утечки изменяется лишь слегка для широкой области вольтажа, можно ограничиться определением приближенной толщины барьера. В случае Al-сплавов, которые имеют высокие токи утечки и показывают бо́льшие изменения в утечке с изменением вольтажа, такие дополнительные измерения оправдываются. Метод позволяет исследовать изменение толщины БС в зависимости от электролита, в котором он образован, времени анодирования (для первичных стадий), наполнения и т. д. В сочетании с электронномикроскопич. методом определения размеров окисных ячеек, из которых состоит покрытие пористого типа, метод позволяет определить тип электролита и вольтаж, при котором было получено неизвестное анод-

ное покрытие. Так как размер ячейки C в любом электролите может быть вычислен по ф-ле: $C=2WE+p$ (1), где W—толщина стенки ячейки в Å/*в*—E формирующее напряжение и p— диаметр поры (РЖХим, 1956, 1428), то, соответственно, толщина БС T также может быть рассчитана по ф-ле: $T=BE$ (2), где T — толщина барьерного слоя окисла, B — толщина барьера ячейки в Å/*в* и E — формирующий вольтаж. Так как толщина барьера ячейки окисла приблизительно в 1,2 раза превышает толщину стенки ячейки окисла, то ур-ние (2) примет вид: $T=1{,}2WE$ (3). Комбинируя ур-ния (1) и (3), авторы дают ф-лу при помощи которой можно рассчитать диаметр поры неизвестного покрытия: $p=C-1{,}67T$, где размер ячейки C может быть измерен при помощи электронного микроскопа, а толщина БС. T — при помощи изложенной выше методики. М. Т.

55139. Методика определения состава защитных оксидных пленок, полученных электрохимическим способом оксидирования стальных изделий. З в е р е в а В. П., Сб. статей Моск. высш. техн. уч-ща, 1955, **36**, 62—66

Исследован состав пленок, полученных электрохим. (ЭО) и хим. оксидированием (ХО) стальных пластинок. ЭО проводилось в р-ре 550 *г* NaOH в 1 *л* H_2O при 80—85° и D_a 1 *а/дм*² в течение 2—40 мин. Р-р для ХО состоял из 800 *г* NaOH, 100 *г* $NaNO_3$, 100 *г* $NaNO_2$ и 1 *л* H_2O. Время ХО 20 и 40 мин. при 137—141°. Пленки, сполированные с образцов с помощью Al_2O_3, анализировались (в отдельной пробе) на общее содержание Fe, на металлич. Fe (по кол-ву H_2, выделившегося при растворении пробы в H_2SO_4) и на Fe^{3+} (перманганатометрически). Содержание Fe^{3+} рассчитывалось по разности. Пленки, полученные ЭО в течение 2 и 5 мин., содержали 64—75% Fe_3O_4 и 25—36% FeO; при увеличении времени ЭО от 10 до 40 мин. содержание Fe_3O_4 возрастало с ~40 до 50%. Пленки, полученные ХО в течение 20 мин., содержали ~25% Fe_3O_4 и 75% FeO; доля Fe_3O_4 возрастала до 50—60% при 40-минутном ХО. С. К.

55140. Напряжения в электролитических осадках. Х а м м о н д (Stress in electrodeposits. H a m m o n d R. A. F.), Trans. Inst. Metal Finish., 1953—1954, **30**, 140—157 (англ.)

Рассматриваются методы измерения внутренних напряжений в электролитич. осадках и причины их возникновения (соосаждение H_2 и органич. в-в, явление перенапряжения при выделении металлов и структурные факторы), а также влияние некоторых факторов на напряжение Ni- и Cr-осадков и особенности внутренних напряжений в Zn-осадках (изменение их после электролиза). З. С.

55141. Электроосаждение алюминия из органических комплексных соединений. Ц и г л е р, Л е м к у л ь (Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus organischen Komplexverbindungen. Z i e g l e r Karl, L e h m k u h l Herbert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1-6, 414—424 (нем.)

Изучено электроосаждение Al из органич. комплексных соединений Al. Показано, что при электролизе комплексного соединения $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ в жидком состоянии на катоде выделяется Al, при этом Na не выделяется до высоких D. Электролит обладает высокой электропроводностью. До $D=1$ *а/см*² на Cu, латуни, а при определенных условиях и на Fe, осаждаются толстые, хорошо, пристающие осадки толщиной до десятых долей *мм*. При бо́льших D и толщинах Al начинает выделяться в виде шероховатых и дендритных осадков. Метод электроосаждения Al пригоден как для рафинировки Al, так и для нанесения электролитич. покрытий. Чистота Al>99,999%. Напряжение на ванне 0,3—1 *в*. Катодные и анодные выхода по току составляют 98,2—100%. Процесс отличается низкой затратой энергии, которая колеблется от 1 до 3,5 *квт* на 1 *кг* Al. Электролит работает при т-ре 100—150° и не производит корродирующего действия. Структура, плотность, твердость и блеск Al-защитных покрытий меняется от условий электролиза, толщины осадка и добавок в электролит. Введение небольших добавок алифатич. эфиров увеличивает толщину, при которой осадки получаются плотными и мелкокристаллич., до 170 μ, в то время как без добавки при 100 μ осадки становятся грубыми и шишковатыми. При этом повышается и блеск Al-осадков. Гладкость и блеск Al-осадков улучшаются также при наложении переменного тока. Сцепляемость Al-осадков с Cu очень хорошая, с Fe—немного хуже. Твердость Al-осадков соответствует 24—33 ед. по Виккерсу. Кристаллич. структура Al отличается беспорядочностью и отсутствием ориентации относительно поверхности подкладки. Полученные таким способом Al-осадки обладают более высокой хим. стойкостью, особенно в HCl, чем обычный Al. З. С.

55142. Роль и значение блескообразующих добавок в интенсификации процесса меднения. М а р ч е н к о Н. А., Б о й к о М. Т., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, № 2, 125—129

Исследовано влияние добавок солей Ni, Zn и Ag на образование блестящих медных осадков в медных аммиачных электролитах состава (в *г/л*): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 100, $(NH_4)_2SO_4$ 80, 25%-ного NH_4OH 180 *мл/л*. Установлено, что введение 16—24 *г/л* $NiSO_4$ и 12,5—20,5 *г/л* $ZnSO_4$ при D_k 1,25—2,75 *а/дм* способствует образованию блестящих осадков. Появление блеска связывается с сдвигом потенциала осаждения меди в отрицательную сторону вследствие создания дополнительного электрич. поля катионами блескообразователя. В. П.

55143. Электроосаждение и полиграфическое производство. Р а й л и (Electrodeposition and the printing trade. R i l e y J.), Trans. Inst. Metal Finisch., 1953—1954, **30**, 61—76 (англ.)

Рассматриваются применение и особенности процессов электроосаждения Cu и Cr в литографии, фотогравировании и т. п. З. С.

55144. Корректирование цианистой ванны для цинкования по диаграмме состава. Э л е р к и н г (Die Korrektur des cyanidischen Zinkbades nach dem Badzustands-Diagramm. O e h l e r k i n g W a l t e r), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 2, 68—71 (нем.)

Приводится диаграмма взаимосвязи между конц-ией Zn, NaCN и NaOH в ванне для цинкования и способ корректирования электролита согласно результатам анализа его посредством этой диаграммы. З. С.

55145. Процесс быстрого электролитического никелирования. П а н ч е н к о С. М., К р о х и н а М. А., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 1, 28—30

Оптимальный состав электролита для быстрого никелирования (в *г/л*): $NiSO_4$ 300—350, $H_3BO_3$30, NaCl 10; pH 2—3; т-ра 50—60°. При перемешивании электролита допускается применение D_k до 80 *а/дм*². Механич. свойства осадков (твердость, пластичность, внутренние напряжения), полученных при вышеуказанных условиях, почти не отличаются от свойств осадков Ni, полученных при обычно применяющихся условиях никелирования. Разработанный метод никелирования дает возможность ускорить процесс нанесения покрытия в 10—20 раз. И. Е.

55146. Блестящее никелирование деталей. Д а н и л о в Е. Ф., Автомоб. и трактор. пром-сть, 1955, № 4, 24—26

Никелирование производится из электролита состава (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 200—240, NaCl 8—10;

H_3BO_3 30, NaF 4—5, натриевая соль нафталиндисульфокислоты 3—4, формальдегид 40% 1—1,5; т-ра 40—45°, D_k=4—5 *а/дм²*, pH 5,6—5,8, перемешивание воздушное, фильтрование непрерывное. При уменьшении блеска никелевого осадка в электролит добавляют блескообразователь и формальдегид в соотношении 2 : 1. При наличии хрупкости и синеватого оттенка у осадка электролит очищают, добавляя 20 *г/л* 30%-ного H_2O_2 при pH 5,8—5,0 и оставляют на 10 час. Далее фильтруют и доводят pH р-ра до 5,6—5,8. Описана методика определения дисульфонафталиновой к-ты и формальдегида в процессе работы. В. П.

55147. Помехи при никелировании и их устранение. Штоккер, Корбелак, Карранос (Störungen bei Nickelbädern und deren Beseitigung. Stocker O. A., Korbelak A., Carranos S.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 3, 72 (нем.)

Описано влияние различных примесей, *D*, pH на качество осадков и методы устранения неполадок. М. М.

55148. Заменители никеля в гальваностегии. Грехэм (Proposed substitutes for nickel plating. Graham A. Kenneth), Plating, 1956, **43**, № 2, 65—68, 218—220 (англ.)

С целью экономии никеля при многослойных защитно-декоративных покрытиях могут быть использованы покрытия медью, оловом, их сплавами, свинцом, сурьмой, белой бронзой. Приведены толщины подслойных покрытий указанных металлов по стали при толщине Cr 0,25 μ и срок их службы. Последующая лакировка несколько повышает срок службы отдельных видов покрытий. Н. С.

55149. Электроосаждение хрома из раствора сульфата трехвалентного хрома. XXXIII. Обсуждение полезного действия мочевины. Ёсида (三價の硫酸鹽によるクロム電着の研究 第33報. 尿素の効用およびその機構. 吉田忠), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 2, 86—89 (япон.)

В продолжение предыдущих работ обсуждается буферное действие мочевины, влияние ее на поддержание восстановительной среды в ванне и на облегчение разряда ионов хрома на катоде при электроосаждении Cr из ванн сульфата Cr^{3+}. Эффективность мочевины в ваннах $Cr_2(SO_4)_3$ объясняется большей чувствительностью ионов, образованных протонами и молекулами мочевины по сравнению с $[H_3O]^+$. На основании обсуждения полученных ранее данных высказывается мнение, что мочевина почти не координируется с хромом. Часть XXXII см. РЖХим, 1956, 29707. З. С.

55150. Лужение из фторборатных растворов. Молер (Tin fluoborate plating. Mohler J. B.), Metal Finish., 1955, **53**, № 4, 59—61 (англ.)

Рассматриваются условия получения Sn-покрытий из фторборатных р-ров и контроль за составом электролита. Отмечается, что ванна не имеет критич. значения конц-ии Sn, кислотности р-ра, конц-ии H_3BO_3 и крезолсульфоновой к-ты. Фторборатный р-р может быть насыщен β-нафтолом, но конц-ия желатины должна контролироваться для нормальной работы ванны. Рассматривается также получение сплавов Sn-Cu и Sn-Sb из фторборатных р-ров, в частности влияние концентрации Sb и Cu, D, перемешивания на состав сплава. З. К.

55151. Электролитическое лужение медной проволоки в борфтористоводородном электролите. Карлсон (Electrotinning of copper wire from the stannous fluoborate bath. Carlson A. E.), Plating, 1955, **42**, № 9, 1149—1150 (англ.)

Медная проволока подвергается анодной очистке в р-ре NaOH с добавкой 7,5 *г/л* NaCN, анодному травлению в 2,5%-ной HBF_4 и лужению в электролите состава (в *г/л*): $Sn(BF_4)_2$ 200, HBF_4 своб 200, Sn 80, желатина 3, β-нафтол 0,5, пирокатехин (для стабилизации Sn^{2+}) 0,5, причем при получении более толстых осадков конц-ия Sn доводилась до 110—120. Лужение проводилось при *D* 63 и 145 *а/дм²*. Аноды — литые из чистого Sn. После каждой операции производилась промывка в воде. С. К.

55152. Электролитическая защита сталей осадками сплавов кадмий титан. Мишель (La protection électrolytique des aciers par dépôts d'alliages cadmium-titane. Michel R.), Corros. et anti-corros., 1956, **4**, № 1, 36—39 (франц.)

Описан способ получения, антикоррозионные свойства и применение покрытий из сплава Cd-Ti. Электролит для электроосаждения сплава Cd-Ti содержит $Cd(CN)_2$, KOH или NaOH, KCN или NaCN, три производных титана и смачивающую добавку. Конц-ия Ti-соли 6%, *D* 0,5—3,0 *а/м²*, напряжение 1,5—2,0 *в*, т-ра 18—20°. Электролитич. сплав с удовлетворительными антикоррозионными качествами получается не сразу, а спустя 1—2 месяца после проработки электролита при плотности тока 1 *а/м²*. Спектральным анализом показано наличие Ti в осадке, но кол-во его очень мало. Защитное действие Cd-Ti-покрытий проявляется на Fe, стали, латуни, меди и не проявляется на Al. Приводятся результаты коррозионных испытаний покрытий Cd-Ti, нанесенных на Ti, в различных коррозионных средах. Отмечается преимущество в отношении антикоррозионных свойств Cd-Ti-покрытий перед Zn-Ti. З. С.

55153. Химический способ снятия меди. Чукавин М. К., Сб. по обмену техн. опытом. Челябин. тракт. з-д, 1956, вып. 10, 27—28

Метод снятия медного слоя или недоброкачественных медных покрытий с поверхности деталей заключается в переводе металлич. Cu в CuS с последующим удалением ее. Процесс может быть представлен р-циями: $Na_2S + S = Na_2S_2$; $Na_2S_2 + Cu = CuS + Na_2S$; $Na_2S + Cu + 2H_2O = 2NaOH + CuS + H_2$(скорость последней р-ции очень мала). Лучшие результаты получены при снятии Cu в р-ре состава (в *г/л*): Na_2S 100—250, S 20—50. Процесс ведут при 95—100° в течение 1—3 час., причем время выдержки зависит от толщины Cu-слоя. Затем изделия промываются 5—10 мин. в проточной воде и пленка CuS удаляется гидропескоочисткой. И. Е.

55154. Хорошая промывка необходима для получения высококачественных покрытий. Кушнер (Good rinsing for good plating. Kushner Joseph B.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, **9**, № 2, 44—47 (англ.)

Обзор различных методов промывки деталей в процессе нанесения гальванопокрытий. Отмечается влияние чистоты промывной воды, перемешивания, размеров ванн промывки и ряда других факторов на качество промывки. Библ. 8 назв. И. Е.

55155. Покрытия, снимающиеся сплошной пленкой. Брайант (Strippable stop-off coatings. Bryant Myron C.), Plating, 1955, **42**, № 10, 1273—1274 (англ.)

Описано применение в промышленной гальванотехнике защитных покрытий, снимающихся сплошной пленкой, вместо различных изоляционных лаков для защиты отдельных участков поверхности деталей при нанесении гальванопокрытий. Эти покрытия представляют собой тонкие пленки органич. высокополимеров. И. Е.

55156. Значение pH в гальванотехнике. Небе (Galvanotechnik und PH-Wert. Nebe), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 1, 33—35 (нем.)

Описаны характерные неполадки и виды брака при

отклонениях значения pH от нормы. Показана роль буферных в-в, а также необходимость систематич измерения pH для текущего контроля произ-ва в гальванич. цехах. Я. Л.

55157. **Регулирование уровня растворов.** Холланд, Стивенс, Артерберн (Some aspects of solution level control. Holland John W., Stevens Loren, Artierburn Nello), Plating, 1955, 42, № 11, 1412—1415 (англ.)

Приведена схема регулирования уровня электролита в гальванич. ваннах. З. С.

55158. **Определение энергетического баланса ванн для электролиза алюминия.** Сакал (Alumíniumelektrolízáló kemencék energia-mérlegének meghatározása. Szakál Pál), Kohász. lapok, 1955, 10, № 12, 526—529 (венг.)

55159. **Техническое усовершенствование ртутных насосов для электролизных установок.** Горэнеску (Perfecţionări tehnice aduse pompelor de mercur din instalatiile de electroliză. Gorănescu W.), Rev. chim., 1956, 7, № 1, 35—38 (рум.; рез. русс., нем.)

55160 П. **Способ изготовления аккумуляторных пластин.** Заклин (Battery plates and method of making same. Zachlin Anthony C.) [The Electric Storage Battery Co.]. Канад. пат. 515223, 2.08.55

Решетки положительных пластин Pb-аккумуляторов отливаются из Pb-Sb-сплава, содержащего 2,5—13% Sb, отжигаются при 150—245° в течение двух или более часов и медленно охлаждаются до ~95° в течение 2—6 час. Решетки из сплава, содержащего 2,5—6% Sb, перед отжигом подвергаются закалке и упрочнению. В. Л.

55161 П. **Решетка свинцового аккумулятора** (Grids of lead acid electric accumulators) [Chloride Electrical Storage Co. Ltd]. Англ. пат. 719737, 8.12.54

Решетка Pb-аккумулятора изготовляется из сплава состава (в %): Sb 6—12, Sn 0,3—3, Pb остальное. В. Л.

55162 П. **Улучшение структуры анодов для свинцовых аккумуляторов.** Сторц (Mejoras en o relacionadas con la estructura del anodo en acumuladores del tipo de plomo y acido. Stoertz Howard) [The Electric Storage Battery Co.]. Мексик. пат. 55589, 21.07.55

Патентуется сплав для анодов Pb-аккумуляторов, содержащий (в %): Sb 4,5—12,5 и As 0,2—2,5. Присутствие As замедляет повышенную коррозию сплава, вызванную Sb. А. Г.

55163 П. **Способ проведения электролиза.** Попп, Кёниг (Verfahren zur Durchführung von Elektrolysen. Popp Ludwig. König Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 925464, 21.03.55

Патентуется способ проведения электролиза (напр., разложения воды) при условии приближения диафрагмы к электродам вплоть до контакта с ними. При этом расстояние между электродами уменьшается до толщины диафрагмы, а собственно анодное и катодное пространства находятся с обратной стороны перфорированных электродов. Предлагается также применение электродов с прилегающими к ним пористыми диафрагменными слоями (ДС), окружающими со всех сторон части электродов, погруженные в жидкость. Отвод выделяющихся газов и подвод электролита осуществляется через поры ДС. Таким образом, каждое из электродных пространств сокращается до объема пор ДС, что обеспечивает снижение напряжения на ячейке, компактность конструкции, отсутствие надобности в циркуляции электролита. Предлагаемые электроды могут получаться, напр., нанесением на свинцовый лист (распылением или обмазкой) смеси $BaSO_4$ и жидкого стекла. После сушки жидкое стекло обработкой в к-тах переводится в кремневую к-ту. На ДС наклеивается или напрессовывается сетчатый слой, напр., из металлич. проволоки или полихлорвиниловых нитей. Поверхность электрода перед нанесением слоя делается шероховатой с помощью механич. обработки или травления в к-тах (H_2SO_4 или HCl). В качестве ДС можно применять и органич. в-ва. Напр., смесь мелкозернистого полихлорвинилового порошка и NaCl напрессовывается при высокой т-ре с обеих сторон электрода. После растворения NaCl водой получается высокоэффективный мелкопористый ДС. Я. Л.

55164 П. **Процесс электродиализа** (Electrodialysis process) [The Permutit Co. Ltd]. Австрал. пат. 164040, 28.07.55

Процесс электродиализа осуществляется в аппарате, в котором между анодом и катодом размещен ряд диафрагм из анионитов и катионитов. Один из обрабатываемых р-ров непрерывно протекает от анода через диафрагмы к катоду, в то время как 2-й р-р (или встречный поток 1-го р-ра) проходит в обратном направлении. При этом между электродами пропускается постоянный ток. А. Р.

55165 П. **Метод получения надсерной кислоты и персульфата аммония** (Production of persulphuric acid and ammonium persulphate) [Rohm and Haas Co.]. Австрал. пат. 164465, 18.08.55

Надсерная к-та, персульфат аммония или их смесь получаются путем электролиза водн. р-ра H_2SO_4 и (или) $(NH_4)_2SO_4$ в электролизере с непористой электропроводной диафрагмой из ионообменной смолы. Н. С.

55166 П. **Процесс травления металлов.** Касси (Procédé de décapage des métaux. Cassy Raymond). Франц. пат. 1044350, 17.11.53 [Chem. Zbl, 1954, 125, № 49, 11293 (нем.)]

Для удаления с поверхности металлов окисного слоя рекомендуется конц. морская вода с добавками органич. или неорганич. к-т. pH полученного р-ра ~2. Вместо к-т можно применять $NaHSO_4$, целесообразно вводить травильные добавки. Травящее действие указанных р-ров слабое, водородная хрупкость у металлов не возникает. Е. Д.

55167 П. **Обработка металлических поверхностей.** Эрунн (Conditioning of metal surfaces. Irwin J.T.). Англ. пат. 717572, 27.10.54 [Prod. Finishing, 1955, 8, № 1, 96 (англ.)]

Для улучшения поверхности металла при травлении в ванну, содержащую H_2SO_4, добавляется неорганич. соединение, выделяющее S, как напр. $Na_2S_2O_8$, в таком кол-ве, чтобы на каждые 5,425 ч. р-ра приходилось 1—8 ч. свободной колл. S. Е. Д.

55168 П. **Раствор для травления металлов.** Нумакура (Solution for etching of metals. Numakura Misao). Япон. пат. 1306, 12.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 145 (англ.)]

Р-р готовится смешением насыщ. р-ра (1 *кг*) $CaCl_2$ с 5 *мл* HCl (20°Bé) и 5 *г* $FeCl_3$. К полученному р-ру прибавляют 5 *г* $CuSO_4$, 50 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *г* NaCl. Е. Д.

55169 П. **Способ изготовления травленых металлических форм для рельефной печати.** Элферс (Verfahren zur Herstellung geätzter metallener Hochdruckformen. Elfers Albertus) [N. V. Exploitatie Maatschappij Quod Bonum]. Пат. ФРГ 929699, 30.06.55

Патентуется способ изготовления металлич. форм для рельефной печати. На металлич. пластинку (Zn, Cu, Zn с электроосажденным тонким слоем Ni и др.) наносится фотомеханич. слой (ФС), пластинка экспонирует-

ся и проявляется. После этого на участки поверхности, освобожденные от ФС, наносится электроосажденный металл, обычно аналогичный металлу пластинки. При электролитич. осаждении анод помещается на расстоянии $\leqslant 3$ *мм* от поверхности рельефной формы, что обеспечивает весьма мелкую структуру осадка. Процесс может осуществляться с неподвижным или с подвижным анодом. Толщина слоя покрытия получается различной в разных местах поверхности пластинки в зависимости от изменения плотности тока на участках различной величины, свободных от ФС. Затем пластинка протравливается в р-ре, действующем как на осажденный, так и на основной металл таким образом, что в местах с миним. толщиной осажденного металла разъедается и основной металл. После травления остатки ФС удаляются. В качестве анода при электроосаждении может применяться пустотелый перфорированный валик, обернутый фетром или аналогичным материалом и равномерно передвигаемый возвратно-поступательно по пластинке. Рукоятка валика соединена с положительным полюсом источника тока, электролит подводится через дырчатую полую ось валика. Процесс может проводиться в сосуде (из плексигласа или другой пластмассы) с двойным дном. Печатная форма кладется нижней стороной на электропроводную катодную пластинку (подложку), анодная пластинка опирается на выступы внутри сосуда. Электролит под действием насоса циркулирует между двумя пластинками и через двойное дно отводится обратно в сосуд. Приведены схемы, иллюстрирующие принцип действия и устройство аппаратуры. Я. Л.

55170 П. Раствор для электролитической полировки быстрорежущей стали. Окуно, Вакабаяси (Electrolytic polishing solution for high-speed steel. Okuno Heita, Wakabayashi Yukio) [Fujigoe Steel Industries Co.]. Япон. пат. 2412, 4.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1455—1456 (англ.)]

Патентуется электролит, содержащий 500 *мл* 60%-ной HNO_3, 65 *г* $Fe(NO_3)_3$ и 15 *г* $Al(NO_3)_3$. Режим электрополировки: т-ра 50°, напряжение 6—10 *в*, *D* 200—400 *а/дм*², время 5—10 сек. Е. Д.

55171 П. Метод исправления полирующих растворов. Пранс, Рейндл (Method of conditioning brightening baths. Prance Stanley R., Reindl Harold J.) [General Motors Corp]. Канад. пат. 515519, 9.08.55

Для поддержания эффективности работы полирующих р-ров для Al и его сплавов, состоящих из водн. р-ров HNO_3 с ионами NH_4 и F, хромовой к-ты и углевода, предлагается следующий способ. Из ванны непрерывно или тогда, когда работа р-ра начинает ухудшаться, удаляется часть р-ра из расчета 4—10 *см³/л* на каждые 9 *дм*² поверхности Al или его сплава, которые прошли обработку в этом р-ре, и постоянно добавляется новый р-р в кол-ве, равном удаленному. З. С.

55172 П. Способ покрытия алюминия оксидной эластичной пленкой. Янг, Хейн (Procédé de revêtement de l'aluminium par une couche d'oxyde flexible. Young Gerald W., Hain John L.) [Cie Fse Thomson-Houston]. Франц. пат. 1079038, 25.11.54 [Rev. aluminium, 1955, **32**, № 227, 1180 (франц.)]

Патентуется способ анодного оксидирования Al, отличающийся тем, что его поверхность обрабатывается в водн. 5%-ном р-ре $H_2C_2O_4$ при D_k, предпочтительно близкой к 36 *а/дм*², в течение ~75 сек. и т-ре ванны ниже 50°; оксидированная поверхность погружается затем во вторую ванну, состоящую из водн. р-ра $H_2C_2O_4$ конц-ией 2,5—10%, т-ра ванны >95° и <85°, продолжительность этой загрузки может меняться между 0,5 и 2 мин. Я. М.

55173 П. Твердые износостойкие покрытия на алюминии и алюминиевых сплавах. Берроуз (Hard, abrasion resistant coatings on aluminum and aluminum alloys. Burrows Charles F.) [The Glenn L. Martin Co.]. Канад. пат. 515547, 9.08.55

Способ получения твердых, износостойких покрытий на поверхности Al и богатых Al-сплавов состоит в том, что Al-поверхность служит анодом в кислом водн. р-ре, содержащем H_2SO_4 и насыщ. CO_2, при т-ре между точкой замерзания и —4,4°. Электролит перемешивается в процессе образования покрытия для поддержания постоянной т-ры или по крайней мере часть его циркулирует между электролитич. ячейкой и холодильником, где он охлаждается до нужной т-ры. З. С.

55174 П. Способ получения поверхностей с высоким блеском на Al или на алюминиевых сплавах. Нейнциг (Verfahren zur Erzeugung hochglänzender Oberflächen auf Aluminium und Aluminiumlegierungen. Neunzig Heinrich) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 930966, 28.07.55

Патентуется способ получения покрытия с высоким блеском на Al высокой чистоты и его гомог. сплавах с Mg, содержащих до 2,7% Mg, из р-ров, содержащих от 10 до 15% (оптимально 13%) HNO_3 и от 10 до 20% (оптимально 16%) кислого фтористого аммония, а также от 0,05 до 0,5 *г/л* ионов Pb. К этим кислым р-рам добавляется от 0,5 до 2% (оптимально 1%) гуммиарабика и (или) декстрина. Время 10 сек. т-ра 50°. Полученная поверхность имеет отражательную способность 82% при потере веса изделия 24 *г/м*², что соответствует уменьшению толщины на 0,009 *мм*. В ванне без добавки отражательная способность составила 79,8%, потеря в весе 54 *г/м*², уменьшение толщины 0,02 *мм*. Я. Л.

55175 П. Определение олова в луженой жести. Робертсон (Determination of tin on tinplate. Robertson Delbert P.) [National Steel Corp.]. Пат. США 2716596, 30.08.55

Патентуется метод определения кол-ва Sn в электролитически луженой жести, содержащей 3—14 *г/м*² Sn. Sn электролитически снимается с образца в водн. р-ре HCl и его кол-во определяется титрованием иодом в условиях, исключающих возможность улетучивания иода и окисления Sn. 1-е предотвращается титрованием р-ра для снятия Sn иодом после растворения Sn, так что J_2 не присутствует в р-ре для снятия, как в обычных методах. Этим исключается возможность положительной ошибки. 2-е предупреждается устранением контакта р-ра для снятия Sn с кислородом, как растворенным, так и воздушным, с помощью пропускания пузырьков инертного газа (напр., CO_2) через электролит. Этим исключается возможность отрицательной ошибки. CO_2 может получаться введением в электролит кусков $CaCO_3$, которые реагируют с HCl. Образец помещается в качестве анода в ванну с пористой диафрагмой. Уровень католита выше уровня анолита, так что католит протекает через диафрагму в анолит, чем исключается возможность осаждения Sn на катоде. Я. Л.

55176 П. Очистка электролитов для электропокрытия. Сато (Purification of electrolytes for electroplating. Sato Ichiro) [Nippon Electric Co.]. Япон. пат. 412, 29.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 13494 (англ.)]

Для получения хороших металлич. покрытий рекомендуется катод или анод и катод помещать в диафрагмы. Образовавшиеся внутри или около диафрагм загрязнения удаляются. Е. Д.

См. также: Источники тока 54074, 54075. Электроосаждение металлов 54057, 54071, 54087. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 54063, 54064

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

55177. **Конференция работников стекольной и тонкокерамическ й промышленности 27 и 28 октября 1955 г. в Теплицах.**—(Celostátní konference pracovniku prumyslu skla a jemné keramiky dne 27. a 28. října 1955 v Teplicích. —), Sklář a keramik, 1955, 5. № 12, 265—275 (чеш.)

55178. **Исследование системы $SrO—SiO_2$ и $SrO—SiO_2—CaO$.** Массацца (Ricerche sui sistemi $SrO—SiO_2$ e $SrO—SiO_2—CaO$. Massazza Franco), Chimica e industria, 1955, **37**, № 12, 939—943 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована система $SrO—SiO_2$, в которой установлено соединение $3SrO \cdot SiO_2$, стабильное $>1280°$ и плавящееся конгруэнтно. Исследование нескольких основных зон системы $SrO—SiO_2—CaO$ внесло ясность в понимание сложной растворимости соединений $2SrO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$. Некоторые соединения, ограниченные составами $3SrO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot SiO_2$, оказались нестабильными в температурном поле, в котором оба силиката являются стабильными. Эта нестабильность связана с образованием твердого р-ра $2(CaO,SrO) \cdot SiO_2$ и CaO. Г. М.

55179. **Изменение способности к стеклообразованию в системе $Na_2O—SiO_2$.** Дитцель, Виккерт (Der Verlauf der Glasigkeit im System $Na_2O—SiO_2$. Dietzel Adolf, Wickert Helmut), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 1, 1—4 (нем.; рез. англ., франц.)

Способность к стеклообразованию (СС) характеризуется обратной величиной максим. скорости кристаллизации. Изменение этой величины в зависимости от состава стекол системы $Na_2O—SiO_2$ были предсказаны ранее на основании теоретич. соображений (Dietzel A., Glastechn. Ber., 1948/49, **22**, 212—224). Для проверки были сварены стекла, содержавшие Na_2O от 0 до 42%. Стекла с высоким содержанием кремнезема варились в горизонтальной трубчатой молибденовой печи, непосредственно в которую вносилась шихта. Варки велись при 1450—1800°. На концы молибденовой трубки были надеты охлаждаемые водой муфты, что позволило очень быстро снижать т-ру трубки и сохранять таким образом составы с содержанием 0,5—12% Na_2O в стеклообразном состоянии. Стекла с содержанием 20% и более Na_2O варились в платиновом тигле. Скорость кристаллизации определялась путем измерения величины кристаллов, образовавшихся при выдержке стекла при заданной т-ре и выражалась в *мм* в мин. Для кварцевого стекла СС равна 100 *мм* в мин. с добавлением всего 0,5% Na_2O она резко уменьшается (до $\sim$1,5) и до 12% Na_2O остается почти постоянной. Затем СС увеличивается, достигая максимума (1000) для состава, соответствующего эвтектике между кварцем и $N_2O \cdot 2SiO_2$. До состава $Na_2O \cdot 2SiO_2$ СС падает, затем снова дает максимум при составе эвтектики между $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и $Na_2O \cdot SiO_2$, после чего резко уменьшается. Скорость кристаллизации стекол, содержащих $Na_2O>42\%$, настолько велика, что не могла быть определена экспериментально. Описанный ход СС соответствует предсказаниям теории. Отмечено также, что чем выше лежит т-ра выделения кристобаллита из стекла, тем при более высокой т-ре наблюдается переход кристобаллита из α в β-форму. Ю. Ш.

55180. **Теория сопротивления термическому удару хрупких материалов, основанная на статистической теории прочности Вейбулла.** Мансон, Смит (Theory of thermal shock resistance of brittle materials based on Weibull's statistical theory of strenght. Manson S. S., Smith R. W.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 1, 18—27 (англ.)

Основой теории Вейбулла является предположение, что вероятность разрушения зависит от объема тела, подвергающегося напряжению, и что $\sigma^m \cdot V = \text{const}$, где σ — напряжение, при котором происходит разрушение, V — объем тела, подвергаемого напряжению, m — константа, зависящая от типа материала и его однородности; мерой этой константы может служить степень совпадения прочности материала на разрыв и на излом. При $m \to \infty$ теория Вейбулла переходит в обычно применяющуюся теорию максим. напряжений. При малых значениях m может наблюдаться значительное расхождение между обеими теориями. Показано, что разрушение должно происходить не в момент развития максим. термич. напряжений, а в момент, когда максим будет «вероятность разрушения»: $R = (1/\sigma_0^m) \int_v \delta^m dV$, где σ_0 — константа, характеризующая прочность материала. Для проверки теории были использованы данные по термостойкости стеатита. Получено хорошее совпадение значений m для стеатита, найденных из данных по термич. сопротивлению и по измерению прочности на излом и на разрыв. В. Я.

55181. **γ→α-Превращение двуокиси циркония в твердых растворах с известью и магнезией.** Аллисон, Тейлор (The γ→α-transition in zirconia solid solutions, with lime and magnesia. Allison E. B., Taylor J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 11, 677—692 (англ.)

Проведено систематич. изучение влияния добавок окислов CaO и MgO (в кол-вах, меньших критич., недостаточных для стабилизации ZrO_2) на теплоту и т-ру превращения тетрагональной в моноклинную ZrO_2. Показано, что т-ра и теплота превращения ZrO_2 постепенно уменьшаются с увеличением добавок окислов. При одинаковом кол-ве указанных добавок в объемных процентах теплота превращения снижается одинаково в обоих случаях; однако при введении окислов в молярном соотношении известь действует более эффективно, чем магнезия. Известь также более эффективна, чем магнезия и в снижении т-ры превращения. Построенная авторами предварительная фазовая диаграмма системы ZrO_2 — CaO с полем сосуществования γ-ZrO_2 и α-ZrO_2 в сочетании с термодинамич. данными использована для объяснения уменьшения теплоты и т-ры превращения при увеличении добавок извести. А. Ч.

55182. **Изучение конденсации влаги на стеклянных и кристаллических поверхностях.** Левенгуд (Study of moisture-condensation patterns on glass and crystalline surfaces. Levengood W. C.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 5, 178—183 (англ.)

Описано применение метода конденсации влаги для изучения поверхности стекол и кристаллов. С помощью этого метода возможно исследовать изменение поверхностных слоев под влиянием удара, травления, царапания и полирования. Микроскопич. изменения поверхности (трещины Гриффитса, зона предразрушения при шлифовке и т. п.) могут быть обнаружены указанным методом в виде тонкой сетки узоров конденсации влаги и сфотографированы с помощью микроскопа. Установлено, что узоры конденсации меняют свой вид в зависимости от характера воздействия на поверхность стекла или кристалла, а также в зависимости от фактора времени (старение). Приведены микрофотографии и описан способ подготовки поверхности к испытанию. Н. П.

55183. **Определение гранулометрического состава керамических материалов по ареометрическому методу Казагранде.** Пеко (Determinazione granulometrica dei materiali ceramici con il metodo areometrico di Casagrande. Peco Giacomo), Ceramica, 1955, **10**, № 12, 51—56 (итал.)

Применяемый при анализе почв метод Казагранде, основанный на изменении плотности суспензий по мере осаждения все более уменьшающихся частиц, пригоден также для керамич материалов. Приводится описание методики и номограмма для расчета зернового состава материала. Е. С.

55184. **О дилатометрическом поведении серицита.** Цвеч (Über das dilatometrische Verhalten von Serizit. Zwetsch A.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 8, 236—238 (нем.)

Установлено, что дилатометрич. кривая серицита является характерной. В зоне т-р ~700° ее подъем в 3 раза превосходит подъем для неизмельченной слюды, аналогичен с тонкоизмельченной слюдой и несколько отличается от иллита (гидратированной слюды). С помощью дилатометрич. кривой можно количественно определять содержание серицита в глинистых материалах. См. также РЖХим, 1956, 40267. С. Т.

55185. **Влияние примесей на кривые дифференциального термического анализа каолина.** Мукерджи (Effect of impurities on D. T. A. curves of kaolin. Mukherjee Anil Kumar), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 1, 36—37 (англ.)

Приведены кривые дифференциального термич. анализа (ДТА) чистого каолина, каолина с небольшими примесями и составов каолин : глинозем в соотношении 50 : 25 и 50 : 50. В двух последних случаях, кроме обычного эндотермич. максимума для каолина при 600°, обнаружен новый эндотермич. максимум при т-ре ~100°, более резко выраженный у состава 50 : 25. Используя указанные явления, можно составить сравнительные данные для колич. анализа различных минералов, особенно глин, с помощью ДТА. А. Ч.

55186. **Обогащение первичного просянского каолина методом сухой воздушной сепарации.** Яковлева Т. И., Волчанецкий А. А., Огнеупоры, 1956, № 1, 16—20

Разработана схема сухого обогащения первичного каолина Просянского месторождения. Избирательное дробление каолина можно производить на дезинтеграторе (Д) или на Д и молотковой дробилке, обогащение — на воздушном центробежном сепараторе. В исходном каолине содержание Al_2O_3 составляло ~24%, SiO_2 ~67%. Частицы ⩾0,088 *мм* состояли по преимуществу из кварца, а более тонкие частицы — из каолинита. В результате сепарации получалось огнеупорное сырье с содержанием $Al_2O_3+TiO_2$ 39—40% (на прокаленное в-во), огнеупорностью 1750°. Я. П.

55187. **Регидратация обожженной глины и связанных с ней минералов.** Хилл (The rehydration of fired clay and associated minerals. Hill R. D.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1953, 52, № 11, 589—613 (англ.)

Цилиндрические образцы (2,5×1,2 *см*) из каолинита (трех месторождений), монтмориллонита, вермикулита, боксита и лимонита обжигались с 4—6-часовой выдержкой при 500, 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100, и 1150°, затем высушивались в вакуумной сушилке при 105° и давл. 3 *мм* рт. ст., подвергались в автоклаве действию насыщ. пара при 200° в течение 24, 48 и 96 час. и вновь высушивались в вакууме. Исходный материал, обожженные и регидратированные образцы подвергались рентгеновскому, дифференциальному термич. и хим. анализам. Установлено, что регидратации не подвергаются образцы, обожженные выше 1000° для каолинита, 950° — для иллита, 900°— для монтмориллонита, 950° — для вермикулита, 500°— для боксита и лимонита. В массах, обожженных ~1000°, отмечены признаки образования цеолитов, вызывающих резорпцию воды. М. К.

55188. **Использование глин из Нейвели. Часть I. Предварительное изучение адсорбционных свойств.** Рао, Редди (Utilisation of neyveli clays. Part I. Preliminary studies on adsorptive properties. Rao R. Srinivasa, Reddy P. Prabhakara), J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 1, 65—69 (англ.)

55189. **Английская комовая глина «бол клей».** Инциньери (Le argille inglesi dette «ball clays». Inzigneri Marco), Ceramica, 1956, **11**, № 1, 37—41 (итал.)

Дано краткое описание месторождений и свойств глин Англии. И. С.

55190. **Кварц и его применение в промышленности.** Кретьен (Der Quarz und seine Verwendung in der Industrie. Chrétien L.), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 3, 141—144 (нем.); Jngrs et techniciens, 1953, 57, 19—21 (франц.)

55191. **Обогащение стекольных песков в гидроциклоне.** Храмов П. Г., Соколов И. Г., Стекло и керамика, 1956, № 2, 4—6

Предварительные опыты по обогащению в гидроциклоне песков, особенно Авдеевского и Глебовского месторождений, дали снижение содержания Fe_2O_3 в этих песках на 45—63%. При обработке в гидроциклоне повышается однородность песков за счет освобождения их от глинистых и пылевидных частиц. Наряду с этим при прохождении пульпы через гидроциклон создаются истирающие усилия, частично разрушающие пленку гидроокислов железа. Истирающий эффект может быть усилен путем введения в гидроциклон фарфоровых шаров. Хим. анализы исходного и обогащенного песков показывают, что в результате обогащения в гидроциклоне, кроме глинистых частиц, содержащих от 33 до 40% Fe_2O_3, удаляются и другие железоносители — пленка гидроокислов и частично тяжелые минералы. Эти данные подтверждаются и при обогащении в гидроциклоне песков Люберецкого месторождения, в которых содержание Fe_2O_3 снизилось с 0,112% до 0,035—0,05% Производительность установки при диаметре гидроциклона 150 *мм*, песковом насосе 2НП, создающем давл. 1,0—1,25 *атм*, и содержании твердого в-ва 30% составляет 7,5—10 *т* готового продукта в час. Гидроциклон прост по устройству, высокопроизводителен, компактен, не энергоемок, не имеет вращающихся частей. Технологич. и аппаратурная схема обогащения включает бункер-смеситель, песковый насос, гидроциклон, емкости для приема слива и обогащенного песка, аппаратуру для обезвоживания и сушки. Гидроциклон рекомендуется как аппарат, обеспечивающий обогащение стекольных песков большого числа месторождений, характеризующихся наличием глинистых и пылеватых частиц; он требует меньших затрат, чем флотоиттирочные установки. В. М.

55192. **К изучению минерализаторов.** Будников П. П., Гинстлинг А. М., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 1, 109—116

Минерализатор-плавень оказывает на процесс тем большее интенсифицирующее действие, чем больше скорость процесса ограничивается скоростью диффузии. При прочих равных условиях эффективность действия такого минерализатора симбатна толщине диффузионного слоя продукта и размеру зерен «покрываемого» реагента. Степень и неравномерность измельчения компонентов реакционной смеси в присутствии минерализатора-плавня должна значительно меньше сказаться на скорости и результатах р-ции, чем в его отсутствие. Приведены кривые зависимости и интенсивность процесса от т-ры в отсутствие и присутствии минерализатора, а также кривые кинетики процесса в отсутствие и присутствии минерализаторов при постоянной т-ре. П. Б.

55193. **Мировая периодическая литература по стеклу (список изданий)** (World list of periodicals concer-

ning glass.—), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, **1**, June, 22—39 (англ.)

55194. **Структура стекол. Хаггинс** (The structure of glasses. Huggins Maurice L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 5, 172—175 (англ.)

Излагается предложенная автором теория строения стекла. Допускается, что объем и различные другие свойства могут быть вычислены аддитивно из частных характеристик «структонов». Под «структонами» автор подразумевает группу, состоящую из атома и его окружения. На примере хорошо отожженных Na_2O-SiO_2-стекол дается приложение развиваемых теоретич. положений. В частности объясняется наличие резких перегибов на кривых состав-свойство. Н. П.

55195. **Типы стекол и их дисперсия. Шульц** (Glastypen und Dispersionen. Schulz Hans), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7**, № 1, 1—2 (нем.; рез. англ., франц.)

Расчеты показателя преломления и дисперсии стекол, исходя из их состава, дают удовлетворительные результаты только для некоторых групп стекол. Прямой пропорциональности между плотностью и показателем преломления также не наблюдается. Для расчета дисперсии стекол применена ф-ла Гартмана с двумя константами. Приводятся расчеты для двух групп оптич. стекол фирмы Шотт. Не обнаружено определенной связи констант с составом стекол. Полученные данные сопоставляются с выводами Гердбергера. Ю. Ш.

55196. **Стекло как полимер. Часть I, II. Стевелс** (Glass considered as a polymer. Part I, II. Stevels J. M.), Class Ind., 1954, **35**, № 2, 69—72, 100, 102; № 3, 135—138, 160 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 33137.

55197. **Микротвердость стекол в отношении к их прочности и структуре. Часть I. Исследование метода микротвердости применительно к стеклу. Эйнсуерт** (The diamond pyramid hardness of glass in relation to the strength and structure of glass. Part I. An investigation of the diamond pyramid hardness test applied to glass. Ainsworth L.), J. Soc. Glass Technol., 1954, **38**, № 184, 479T—500T (англ.)

Установлено, что метод микротвердости обеспечивает измерение предела текучести стекла. Измерения микротвердости не зависят от присутствия микротрещин. Микротвердость чувствительна к изменениям состава и для ее определения требуется площадь меньшая, чем среднее расстояние между трещинами Гриффтса (~10 трещин на 1 *мм*² стекла). Измерения не зависят от примененной нагрузки и вызываемые в поверхности образца изменения являются результатом пластич. течения стекла. Указывается, что установленный из микротвердости предел текучести листового стекла составляет 202 *кг/мм*² по сравнению с 7—10 *кг/мм*² для разрушения стекла в макрообъемах. Н. П.

55198. **Сжимаемость бинарных щелочных боратных и силикатных стекол при высоких давлениях. Уэйр, Шарцис** (Compressibility of binary alkali borate and silicate glasses et high pressures. Weir C. E., Shartsis L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 9, 299—306 (англ.)

Изложены данные по изотермич. сжимаемости бинарных щел. боратных и силикатных стекол. Опыты проводились при 21° и 1000—10 000 *ат*. Уменьшение сжимаемости отмечено с увеличением содержания щелочей в боратных и силикатных стеклах. Этот эффект более значителен в боратных стеклах. Максим. сжимаемость обнаружена для силиката калия при низких конц-иях. В силикатах и боратах с высоким содержанием щелочей установлен следующий порядок сжимаемости $K > Na > Li$. При малом содержании щелочей в боратах этот порядок меняется. Приводится возможная интерпретация полученных результатов с точки зрения представлений о структуре стекла. Н. П.

55199. **Исследование кристаллизации стекла. Карвовская** (Badanie krystalizacji szkła. Karwowska Janina), Szkło i ceramica, 1956, **7**, № 1, 6—10 (польск.)

Польский ин-т стекла и керамики разработал метод, состоящий в нагревании небольших порций стеклянной массы в углублениях, расположенных по окружности платиновой пластинки круглой формы, помещаемой в печь и нагреваемой до необходимой т-ры в течение определенного времени. Полученные кристаллы исследуются под микроскопом. Е. С.

55200. **Инфракрасная пропускаемость стекол в области от комнатной температуры до 1400°. Гров, Джеллиман** (The infra-red transmission of glass in the range room temperature to 1400°. Grove F. J., Gellyman P. E.), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 186, 3T — 15T (англ.)

Для определения тепловой радиации в ванных печах требуется изучение ИК-пропускаемости стекол при высоких т-рах. Подобные измерения, кроме того, дают представление о поведении красящих компонентов в области высоких т-р. Обсуждаются методы подобных измерений и дается описание нового аппарата с платиновой ячейкой и окном из кристалла сапфира для изучаемого образца. Изложены результаты исследования ряда никель- и железосодержащих стекол при т-ре до 1400°. В случае железосодержащих стекол изменения поглощения указывают на то, что при высоких т-рах железо существует в более высокоокисленной форме. Даны значения коэфф. проводимости тепловой радиации для измеренных стекол при 1200°. Для железосодержащих стекол эти значения варьируют в соответствии с содержанием железа и состоянием его окисления. Н. П.

55201. **Передача инфракрасной энергии стеклами. Глейз** (Transmittance of infrared energy by glasses. Glaze Francis W.), Amer. Ceramic Soc. Bull., 1955, **34**, № 9, 291—294 (англ.)

Окисные стекла, несмотря на их лучшие по сравнению с синтетич. оптич.кристаллами и пластиками физ. и механич. свойства, пропускают ИК-лучи с длиною волны лишь до 6 μ. Неокисные же стекла (например, AsS_3) с более низкими механич. и термич. свойствами обладают пропускаемостью для ИК-лучей с длиною волны до 12 μ. С. Т.

55202. **Поглощение ультразвука стеклом при высоких температурах. Стейерман, У, Мак-Кормик** (Note on ultrasonic absorption of glass at elevated temperatures. Steierman B. L., Wu J. C. C., McCormick J. M.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 6, 211—213 (англ.)

Изучено прохождение ультразвука в натриево-кальциевых стеклах при повышенной т-ре. В качестве проводника между образцом и преобразователем из титаната бария использован монокристалл сапфира. Небольшое, но постоянное увеличение поглощения энергии отмечено до 425°. От 425 до 815° поглощение энергии увеличилось. При 815° через 1 *см* натриево-кальциевого стекла проходит только 1/500 падающей энергии. От 815 до 1630° уменьшения поглощения энергии не наблюдалось. Н. П.

55203. **Метод количественного определения степени осветления стекол. Шиллинг, Франк** (Methode zur quantitativen Bestimmung des Läuterungsgrades von Gläsern. Schilling Günter, Franck Hans Heinrich), Silikattechnik, 1955, **6**, № 12, 505—509 (нем.)

Степень осветления стекла определялась по его плотности и выражалась в процентах. Плотность определя-

лась взвешиванием образцов стекол в смеси из 90,5% бромоформа и 9,5% толуола. Если известно изменение плотности жидкости с температурой F, то плотность стекла определится из ф-лы: $D_x = D_s - F\ (t_x - t_s)$, где D_s — плотность стандартного тела, t_x — т-ра погружения стандартного тела, t_s — т-ра погружения стекла. С увеличением времени варки и повышением т-ры плотность увеличивается, приближаясь к пределу плотности осветленного стекла — 2,615 *г/см*³. Оценивается влияние других факторов на плотность: состава стекла, коэфф. объемного расширения, улетучивания щелочей, скорости охлаждения материала, формы тигля, колебания т-ры. В. Т.

55204. Методы определения степени поглощения света в бесцветном стекле. Коцик, Небрженский (Metody pro stanovení ztráty světla pohlcením při průchodu bezbarvými skly. Kocík Jiří, Nebřensky Jiří), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 5, 104—110 (чеш.)

Применяемые методы основаны на определении потерь поглощением и отражением, причем эти методы могут быть: субъективными, основанными на визуальном сравнительном измерении интенсивности света от двух источников, сила одного из которых известна; объективными — с применением фотоэлементов. Критич. рассмотрение методов приводит к выводу, что наилучшим из них является метод расчета по точно измеренному спектральному пропусканию. Е. С.

55205. Образование окрашенных центров в стеклах под действием γ-излучения. Крейдл, Хенслер (Formation of color centers in glasses exposed to gamma radiation. Kreidl N. J., Hensler J. R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 12, 423—432 (англ.)

Под действием γ-излучения стекла приобретают полосу поглощения в видимой области, которая сходна с F-полосой, образующейся в случае кристаллов щел. галогенидов. Это делает стекла непригодными для применения в условиях высоких интенсивностей γ-излучения. Для изучения этого явления исследовалось поглощение в УФ и видимой области стекла состава (в мол. %): $Al(PO_3)_3$ 40, $Ba(PO_3)_2$ 17, $KPO_3$43, в зависимости от конц-ии добавленной CeO_2 (0,1—3,0 мол. %), валентности церия, толщины образца и дозы облучения. Введение церия препятствует появлению при облучении окрашивания в видимой области, однако в УФ-области, где церийсодержащие стекла обладают полосами поглощения, происходят сильные изменения. Исследовано влияние других элементов переходных групп: Co, Ni, Mo, Mn, Fe, V, Cr, W и Cu. Особенно сильно препятствует окрашиванию в видимой области введение Fe. Стекла, содержащие Co, приобретают, напротив, новую устойчивую и интенсивную полосу, что позволяет использовать их для целей дозиметрии. Ю. Ш.

55206. Некоторые физические факторы, влияющие на внутреннее торможение стекла. Блум (Some physical factors affecting the internal damping of glass. Blum S. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 6, 205—210 (англ.)

Описан аппарат для точного измерения внутреннего торможения тонких нитей в вакууме при постоянной т-ре. Обсуждается влияние изготовления, травления плавиковой к-той, диаметров нитей и других факторов на значение внутреннего торможения для типичных $Na_2O = CaO = SiO_2$-стекол. Вакуум имел резко выраженное влияние на измерение внутреннего торможения. При вакууме $>1\ \mu$ Hg размер испытанных нитей имеет решающее влияние на внутреннее торможение, которое изменяется обратно пропорционально диаметру нити. При вакууме $<1\ \mu$ Hg диаметр нити не оказывает такого влияния, что, очевидно, является следствием уменьшения вязкого торможения воздуха. Увлажнение увеличивает внутреннее торможение нити, но в вакууме влага удаляется и внутреннее торможение возвращается к начальному значению. Травление плавиковой к-той отожженных нитей не влияет на внутреннее торможение. Н. П.

55207. Термостойкость стекла. Дорсер-Гаудсмит (Weerstand van glas tegen plotselinge temperatuurwisselingen. Dorsser-Goudsmit H. J. van), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 50, 891—895 (голл.)

Термическая устойчивость стекла исследована методом киносъемки поверхности стеклянных шариков при резких изменениях т-ры. На поверхности тщательно отожженного шарика, при охлаждении его от 100° до 0° погружением в ледяную воду, через 0,25 сек. появилась экваториальная трещина, через 0,125 сек. образовалась 2-я трещина, направленная под прямым углом к первой, далее возник ряд трещин, из которых каждая последующая была направлена под углом 90° к предыдущей, являющейся барьером для последней, поэтому и не возникали пересекающиеся трещины. Образование трещин объясняется тем, что касательные растягивающие напряжения достигают через 0,25 сек. значения 4 *кг/мм*² (предел прочности на растяжение стекла 3,7 *кг/мм*²), а расположение трещин под углом 90° вытекает из такого же направления главных напряжений. При погружении в жидкий Pb стеклянного шарика, охлажденного до — 190°, от него откалываются кусочки под углом ~60°. Шарик комнатной т-ры, помещенный в пламя газовой горелки т-ры ~1000°, через 6 сек. разрывался на мелкие осколки. Причиной образования радиальных трещин также является напряжение, превышающее прочность стекла на растяжение. К. Г.

55208. Химическая стойкость оптических стекол. Коцик (Chemická odolnost optických skel. Kocík Jiří), Sklář a keramik, 1955, 5, № 10, 233—236 (чеш.)

Химическая стойкость поверхностей, обработанных одним и тем же способом, зависит прежде всего от хим. состава стекол. Подробно описаны две основные группы методов испытания. Методы определения коррозии стекла в порошке путем хим. анализа р-ров, выщелоченных горячей водой или к-тами, и исследованием разрушения гладкой поверхности стекол иод-эозиновой пробой, воздействием влажного воздуха и к-т. Библ. 23 назв. Д. Ш.

55209. Химическая устойчивость медицинских стеклоизделий, обработанных силиконом. Колдаев Б. Г., Фатеева З. М., Материалы по обмену передовым опытом и науч. достиж. в мед. пром-сти, 1955, № 4, 12—16

Кремнийорганические соединения (КС) наносились на поверхность стеклянных изделий двумя методами: поверхностной обработкой стекла парами летучих КС или лаками, приготовленными на их основе. После обработки поверхность стекла покрывается тончайшей водонепроницаемой, несмачиваемой пленкой и изделие становится более устойчивым против разрушающего действия окружающей среды. Нанесенные пленки не удаляются органич. р-рителями, не смываются мыльной водой и обладают высокой устойчивостью к воде и к-там. Испытанию подвергались флаконы емк. в 20 *мл* из стекла состава (вес. %): SiO_2 72,88; Al_2O_3 3,48; Fe_2O_3 0,19; CaO 7,05; MgO 2,10; Na_2O 14,25. Определение хим. устойчивости стекла производилось потенциометрич. методом, по сдвигу pH воды до и после обработки флаконов в автоклаве. Установлено, что обработка стекла силиконом замедляет растворение поверхности изделия до определенного времени воздей-

ствия р-ра, а также в зависимости от pH воды. Выводы: при продолжительной стерилизации стеклоизделий пленка силикона теряет постепенно защитное действие; хим. устойчивость флаконов повышается после обработки силиконом, особенно при применении слабокислых р-ров; при длительном хранении слабощел. р-ров в обработанных силиконом флаконах не исключено растворение стекла. Высказывается предположение, что защитные пленки более устойчивы на стеклах нейтр. состава. С. И.

55210. Метод определения термической и химической неоднородности стеклянной тары путем исследования поперечного сечения колец. Новаковский (Metoda oznaczania niejednorodności termicznej i chemicznej opakowań szklanych przez badanie przekroju pierścienia. Nowakowski Jerzy), Szkło i ceramika, 1956, **7**, № 1, 17—18 (польск.)

Ин-т стекла и керамики применяет следующие методы исследования: 1) наблюдение предмета, проектируемого с небольшим увеличением на экран или светочувствительную бумагу; 2) определение показателя преломления с помощью иммерсионного метода; 3) травление плавиковой к-той; 4) исследование кольцевых вырезов из предмета, поверхности сечения которых шлифуются и рассматриваются в поляризационный микроскоп при малом увеличении. После определения в поляризованном свете дополнительных напряжений, кольцо подвергается дополнительному отжигу для их устранения. Остаточные напряжения являются результатом хим. неоднородности стекла. Они описываются и классифицируются по принятой системе. Е. С.

55211. Аппарат для измерения вязко-эластических свойств стекла. Мак-Кормик (Apparatus for measurement of viscoelastic properties of glass. McCormick J. M.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 8, 288—292 (англ.)

Описан аппарат для точного измерения движения крутильного маятника, имеющего упругую стеклянную подвеску. Т-ры испытаний от —70 до 650° и частота от 0,1 до 10 циклов в секунду. Исследованы как затухающие простые маятники, так и незатухающие колебания. Основные наблюдения сделаны для приращения времени до 10 μ сек. Н. П.

55212. Сравнение поверхностной устойчивости некоторых бутылочных стекол. Симпсон (Comparison of the surface durabilities of some commercial bottle glasses. Simpson H. E.), Glass Ind., 1955, **36**, № 10, 515—519, 534, 536, 540 (англ.)

Дано описание аппарата для определения поверхностной стойкости бутылочных стекол. Во всех случаях отмечена более высокая стойкость в воде внешней поверхности бутылки по сравнению с внутренней. Стекла, содержащие наряду с CaO также 1,0—2,8% MgO, показали лучшую стойкость, чем при меньшем кол-ве MgO. Стекла, содержащие 3,5—9,5% Al_2O_3, показали еще более высокую стойкость по отношению к другим типам испытанных стекол. Н. П.

55213. Применение радиоактивных изотопов в стекольном производстве. Фандерлик (Použití radioaktivních isotopů ve sklářství. Fanderlik Milota), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 11, 244—247 (чеш.)

Указывается на применение радиоактивных изотопов при контроле и изучении процессов произ-ва стекла. Приведена таблица радиоактивных изотопов с указанием длительности действия каждого из них. Представлен эскиз расположения источника лучевой энергии от радиоактивных изотопов (вне стекловаренной печи) для автоматич. регулировки уровня стекла. Д. Ш.

55214. Влияние титана на некоторые свойства силикатных стекол. Безбородов М. А., Кисель И. И., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, 1073—1076

Описаны опыты по введению в стекла состава (в %): SiO_2 75, RO 10, R_2O 15, двуокиси титана за счет кремнезема в кол-ве до 45%. Предельное кол-во TiO_2, выше которого происходила кристаллизация расплава, было для кальциевых составов 36—37, бариевых 36—38, свинцовых 32%. Изучена кристаллизационная способность стекол, светопреломление, хим. устойчивость и окраска, а также приведены соответствующие данные. Указывается, что в стеклах, имеющих свыше 24% TiO_2, титан действует подобно кремнию, замещая его в структурной решетке, но ослабляя ее. Это ведет к понижению вязкости, вызывает повышенную кристаллизацию и резко понижает кислотоустойчивость. При содержании $TiO_2 < 24\%$ титан может играть роль модификатора. См. также РЖХим, 1956, 42166. Н. П.

55215. О применении литиевых стекол для стеклянного электрода. Окада, Ниси, Имабуки, Танака (硝子電極用リチウム硝子について. 岡田辰三, 西朋太, 今吹勝治, 田中武), 京都大學工學研 所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, **7**, март, 119—122 (япон.; рез. англ.)

Показано, что литиевое стекло имеет хорошую р-цию на pH и может использоваться при высоких т-рах. Были приготовлены стекла из систем $Li_2O — SiO_2$ и $Li_2O — La_2O_3 — SiO_2$, не содержащие щел.-зем. металлов, и изучены их р-ция на pH и уд. сопротивление. Было найдено, что некоторые из стекол в системе $Li_2O — La_2O_3 — SiO_2$ имеют хорошую устойчивость, малые отклонения по кислотности и щелочности, р-цию на pH, близкую к теоретич. значению, и сравнительно высокую электропроводность; они пригодны для общих целей измерения pH. С другой стороны, их состав может быть выбран так, чтобы предотвратить высокую т-ру плавления, расстекловывание и поляризацию. В. Я.

55216. Действие растворов хлористоводородной кислоты на боросиликатное и натриего-кальциевое бутылочное стекло. Раггон, Бейкон (The action of hydrochloric acid solutions on borosilicate and Soda-Lime Glass Bottles. Raggon Frank C., Bacon Frank R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 9, 267—271 (англ.)

Пять образцов промышленного бутылочного стекла (3 состава боросиликатных и 2-натриево-кальциевых) были подвергнуты действию р-ров соляной к-ты конц-ии от 0,0002 до 6,0 н. при 70° в течение 7 дней. Испытание проводилось путем выдерживания наполненных к-той бутылей в водяной бане. По прошествии 7 дней содержимое бутылей анализировалось на Na_2O и SiO_2. Определение SiO_2 производилось колориметрич. способом. Подробно описаны применяемые реагенты и методика определения SiO_2. Определение Na_2O производилось по характерному излучению, испускаемому при распылении р-ров в кислородно-водородном пламени. Интенсивность излучения измерялась посредством модели ДИ-спектрофотометра Бекмана. Относительная ошибка при определении Na_2O описанным способом не превышала 3%. Получены следующие результаты: 1. С увеличением конц-ии к-ты растворимость Na_2O возрастает для боросиликатных стекол, но практически остается постоянной для натриево-кальциевых стекол. 2. Для обоих составов стекол извлечение SiO_2 увеличивается с увеличением конц-ии к-ты выше 0,1 н. 3. Боросиликатные стекла более устойчивы к действию 0,0002 и 0,001 н. к-ты, чем натриево-кальциевые стекла. По отношению к кислотным р-рам высоких конц-ий боросиликатные стекла также превосходят натриево-кальциевые по растворимости Na_2O. В отношении растворения SiO_2, однако, это превосходство уменьшается при конц-ии к-ты выше 0,001 н.

и 6,0 н. соляная к-та растворяет почти одинаковые кол-ва SiO_2 из обоих составов стекол. 4. Весовое отношение SiO_2 к Na_2O в материале, извлеченном из боросиликатного стекла посредством 6,0 н. к-ты, близко к соотношению этих окислов в стекле. Из этого можно сделать вывод, что все компоненты стекла подвергаются растворению в одинаковой степени. В. М.

55217. От батавской слезки к закаленному стеклу и плиткам (De la larme batavique à la glace et aux pavés trempés. R. L.), Glaces et verres, 1955, **29**, № 141, 16—18 (франц.)

Батавская слезка (БС) своей высокой прочностью обязана не увеличению твердости от закалки, а возникновению большого напряжения от сжатия ее поверхностного слоя. Высокая механич. прочность закаленного стекла обязана этой же причине. Внутренние слои БС находятся под разрежением и если надломить тонкий кончик или хвостик БС, то она с треском рассыпается в порошок. Это необходимо учитывать и в закаленном стекле, для которого нельзя допускать фасок или срезов, углов, при отшибе которых может произойти полное разрушение закаленного стекла. Закаленные плитки, как и закаленное стекло, являются более стойкими к механич. и термич. ударам. Отмечается, что миллионы закаленных плиток свыше 20 лет применяются в куполах, полах, лестничных маршах и т. д. С. Т.

55218. Стеклянные сосуды для дистиллированной воды. Рам, Кришнасвами, Рой, Сен («Glass containers suitable for distilled water». Ram Atma, Krishnaswamy S. P., Roy P., Sen Sudhir), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1954, **1**, № 1, 9—15 (англ.)

Изложены результаты исследований хим. устойчивости ряда стекол и рекомендовано производить сосуды для дистилл. воды из стекла состава (в %): SiO_2 71—73, CaO 7,5—9, MgO 2—3, Al_2O_3 2—3, Na_2O 15—17. Н. П.

55219. Сушка защитного слоя зеркал инфракрасными лучами. Зяблова Т. Р., Клегг Н. Д., Свилюкова Р. Ф., Стекло и керамика, 1956, № 1, 27—29

Описан способ сушки защитных покрытий зеркал ИК-лучами, примененный Гусевским стекольным з-дом. На базе этого метода сконструирован конвейер длиной 9 *м*, шириной 1,2 *м* с зонами длиной: загрузки 2 *м*, сушки 3 *м*, охлаждения и снятия 4 *м*. Скорость движения ленты конвейера 0,16 *м/мин.*, т-ра сушки 80—110°, продолжительность сушки для лака № 177 и смеси сурика и лака № 1 20 мин. Зеркала, высушенные ИК-лучами на конвейере, значительно водо- и кислотоустойчивее, чем после сушки в открытых и термостатных сушилах. На з-де подготовляется перевод всего цикла произ-ва (от серебрения до выпуска готовых зеркал) на конвейер. А. П.

55220. Светочувствительное стекло, новый фотографический материал (Ljuskänsligt glas. Ett nytt fotografiskt medium. B. J.), Glastekn. tidskr., 1955, **10**, № 1, 13 (швед.)

В качестве светочувствительных стекол применяют стекла, содержащие окрашивающие Cu, Ag и Au и сенсибилизаторы — окислы Sn и Sb. Фотографич. процесс состоит в освещении пластинки УФ-лучами и проявлении нагреванием до т-ры размягчения стекла, при которой происходит восстановление металлич. частиц, освещенных УФ-лучами. Описанные стекла изготовляет фирма Corning в США. К. Г.

55221. Микропористое стекло с высоким содержанием кварца. Хмеленский (Szkło wysokokwarcowe mikroporowate. Chmieleński Jan), Szkło i ceramika, 1955, **6**, № 10, 221—225 (польск.)

Изложение данных из советской и немецкой литературы. Е. С.

55222. Новое чехословацкое техническое стекло SIMAX. Вольф (Nové československé technické sklo SIMAX. Volf M. B.), Chem. prumysl, 1955, **5**, № 11, 483—484 (чеш.)

Автор указывает на то, что стекольные з-ды в Кавалиерах (Чехословакия) выпускают новое технич. стекло SIMAX, которое отличается от существующих до сих пор технич. стекол более низким коэфф. термич. расширения. В пределах 20—300° он составляет $32 \cdot 10^{-7}$. Термостойкость этого стекла на 65% выше известного технич. стекла этих же з-дов SIAL, и потому область его применения значительно расширена. Предлагается использовать его при сооружении аппаратуры для хим. пром-сти с утолщенными стенками, вследствие чего эта аппаратура обладает повышенными прочностными показателями. Это стекло названо SIMAX потому, что оно содержит максим. кол-во Si (>80%). Д. Ш.

55223. Волокнистые минералы. II. Стеклянное волокно. III. Производство минеральной ваты.— (Fibrous minerals. II. Glass fibre — A growing industrial material III. The production of mineral wools.—), Fibres, 1955, **16**, № 2, 43—46, 50; № 3, 81—84 (англ.)

II. Плавка стекла на з-дах фирмы Fiberglass Ltd производится в печи производительностью >75 *т*. Вытекающее через большое кол-во фильеров расплавленное стекло раздувается струей пара, в результате чего получается стеклянное волокно (СВ) диам. ~15 μ. Стекломаты, пропитанные битумом, применяются для изоляции перекрытий, а пропитанные смолами идут на изоляцию котлов, машинных отделений кораблей, трубопроводов. Воздушные фильтры изготовляются из грубого СВ диам. ~0,18 *мм*, покрываемого вязким, невысыхающим огнестойким материалом, поглощающим частицы пыли. Сопротивление свежеприготовленного фильтра составляет <2,5 *мм* вод. ст. при скорости движения воздуха ~90 *м/мин.* Два последовательно расположенных фильтра размером 500×500×50 *мм* задерживают до 98% очень мелкой пыли при скорости движения воздуха ~90 *м/мин.* Сверхтонкое СВ диам. 2 μ получается в две стадии: более грубые нити вытягиваются при повторном их размягчении, тонкое волокно, слегка пропитанное фенольной смолой; наносится на конвеерную ленту слоем толщиной ~12,7 *мм* и, после прохождения через полимеризационную печь, получается тепло- и звукоизоляционный материал с об. в. ~9,6 *кг/м³*, эффективно применяемый в авиа- и автостроении. Приведены краткие сведения о непрерывном и штапельном СВ и получаемых из них тканях и пряже.

III. Описываются опыты получения в Англии и США различных видов минер. ваты из горных пород и шлаков. Приводятся краткие сведения о технологии и применении этих материалов, а также о методике их испытания. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 40453. С. И.

55224. Метод определения включений в огнеупорных волокнах. Холман (A method for determining shot in refractory fibers. Hoeman E. C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 10, 325—327 (англ.)

Рассматриваются методы определения содержания корольков в огнеупорных и других неорганич. волокнах, таких как стеклянное волокно, минер. вата и т. д. Разработанный автором метод основывается на дроблении волокон для освобождения корольков из нитей и разделении их воздушной сепарацией. Этот процесс пригоден для использования в качестве контрольного испытания и также для колич. оценки волокон. Описывается метод определения корольков отмучиванием в воде. Приводится описание прибора и хода анализа, в результате которого получают

соотношение между кол-вом воды, протекающей через отмучивающий аппарат, диаметрами частиц, вычисленными по ф-ле Стокса, и числом Рейнольдса. Полученные перегибы на кривых отмучивания позволяют определить кол-во корольков в исследуемом материале. Г. М.

55225. **Об испытании ванных брусьев. Раш** (Über die Prüfung von Wannensteinen. Rasch Rudolf), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, 88, № 22, 491—492 (нем.)

Обзор. Описываются физ. свойства ванных брусьев, которые могли бы служить критерием их качества, определения срока службы и пригодности для кладки бассейна ванных печей при варке стекол различных составов. Библ. 15 назв. Т. Р.

55226. **Улетучивание фтора в процессе варки стекла в ванных и горшковых печах. Царицын** (Lotność fluoru podczas topienia szkła w wannach i donicach. Caricyn M. A.), Szkło i ceram., 1955, 6, № 8, 176—178 (польск.)

Перев. с русс. См. РЖХим, 1955, 49531.

55227. **Электроварка стекла и электрические стекловаренные ванные печи. Часть I. Основы электроварки. Хоровиц** (Elektro-Glasschmelze und Elektro-Glasschmelzöfen. I Teil. Grundlagen der Elektro-Glasschmelze. Horowitz J.), Elektrowärme-Technik, 1955, 6, № 1, 6—12 (нем.)

Описываются свойства огнеупоров для электропечей, исследуется окраска стекломассы от различных электродов и приводится зависимость между появлением окраски и плотностью тока на электродах. Даются схемы конвекционных потоков в ванне и влияние на них электродов. Приводится классификация электрич. стекловаренных печей. Начало см. РЖХим, 1956, 40302. М. С.

55228. **Об электросварке стекла в вакуумной технике. Эспе** (Über elektrische Widerstandsschweißung von Glas in der Vakuumtechnik. Espe W.), Nachrichtentechnik, 1955, 5, № 12, 554—555 (нем.)

Описаны методы электросварки стекла. По одному из методов сварка осуществляется путем приложения напряжения к свариваемым участкам после предварительного нагрева их с помощью газовых горелок для достижения достаточной электропроводности. При сварке труб применяется ВЧ-напряжение (~10000 *в*; 10^5 до 10^7 *гц*); при сварке толстостенных изделий — более высокое напряжение обычной частоты (50 *гц*). По другим методам сварка осуществляется путем приложения высокого напряжения к узкой прерывистой ленте из колл. графита, наносимого либо непосредственно на свариваемые участки, либо на промежуточную вставку из стекла. Описанные методы нашли применение при изготовлении телескопов, прожекторов, сложных стеклянных приборов и прокладке вакуумных трубопроводов из закаленного стекла. А. Б.

55229. **Исследование поверхностных потоков стекломассы в ванной печи при помощи меченых атомов. Дубровский В. А.**, Стекло и керамика, 1956, № 2, 8—12

Разрабатывался прямой метод определения путей следования стекломассы в ванной печи с помощью меченых атомов. В основу экспериментов было положено измерение активности радиоактивного стекла, измельченного в порошок. Для проведения опытов из производственной шихты была сварена стекломасса, меченая радиоактивным изотопом «кальций-45», излучающим β-частицы. Радиоактивный изотоп Ca вводился в шихту в виде углекислой соли. На 2,6 *кг* шихты брали 0,619 *г* углекислого Ca с уд. активностью 3,0 *мкюри* в 1 *г*. Шихта тщательно смешивалась с радиоактивным препаратом. Лабор. варка проводилась в горшковой печи. Из стекломассы отливали пластинки, которые затем отжигали и измельчали в порошок. Для опытов использовали порошок с размером частиц 0,50—0,25 *мм*. Измерение активности препаратов проводили при помощи слюдяного торцового счетчика типа ТМ-20, помещенного в свинцовый домик. Регистрация и подсчет общего числа импульсов, поданных счетчиком, осуществлялись на стандартной радиометрич. установке, состоящей из высоковольтного выпрямителя, усилительно-пересчетного прибора, электромеханич. счетчика импульсов и входного усилительного блока счетной трубки. На ванной печи было проведено три опыта. В опыте № 1 на 160 *кг* шихты вводили 5,26 *г* радиоактивного мела с уд. активностью 2,74 *мкюри* в 1 *г*, т. е. всего в шихту было введено 14,42 *мкюри* радиоактивного препарата. В опыте № 2 на 21 *кг* шихты было добавлено 38,49 *г* радиоактивного $CaCO_3$ с уд. активностью 2,5 *мкюри* в 1 *г*, что составляет общую активность 96,22 *мкюри*. В опыте № 3 на 20,0 *кг* шихты было введено 70,3 *мкюри* радиоактивного препарата в виде р-ра в CH_3COOH. После поступления меченой шихты в печь через равные промежутки времени брались пробы стекла из выработочного бассейна печи, студочной части, выработочного канала и с машин вертикального вытягивания стекла. Пробы дробились, просеивались и в полученном порошке стекла определялась интенсивность излучения. Скорости первичного потока стекломассы оставляли в опыте № 1 17—19,2 *м/час*, в опыте № 2 20—22 *м/час* и в опыте № 3 14,3 *м/час*. Основной же поток, который содержал большее кол-во меченой стекломассы, двигался со значительно меньшей скоростью. Лучшие результаты получены в опыте № 2. Во всех опытах обнаружено, что при подаче в печь меченой шихты в виде одной порции, стекломасса распределяется по бассейну в виде отдельных потоков, двигающихся с различной скоростью. Основной поток стекломассы следует со стороны засыпки меченой шихты. Во всех трех опытах был найден небольшой первичный поток, имеющий скорость, в несколько раз превышающую скорость основного потока. Это подтверждает существующее мнение, что самый верхний тонкий слой стекломассы как бы налит на нижележащую стекломассу и поэтому обладает самостоятельным движением. В. М.

55230. **Травление и полировка стекла кислотой. Пальме-Кёниг** (Leptání skla a leštění skla kyselinou. Palme-König P.), Sklář a keramik, 1955, 5, № 10, 218—221 (чеш.)

Освещены вопросы о хим. р-ции между фтористыми солями, к-тами и кремнеземистыми соединениями. Описано несколько способов травления стекла газообразным HF, чистой фтористоводородной к-той — вначале конц. и затем слабым водн. р-ром, кислыми солями этой к-ты и конц. фтористоводородной к-той в присутствии конц. H_2SO_4. Даются указания, в каких случаях применяется тот или иной способ травления. Перечислены составы ванн, т-ра и длительность травления в зависимости от степени травления. Приведены материалы, противостоящие воздействию HF. Перечислен ряд профилактич. мероприятий по охране труда. Д. Ш.

55231. **Полировка стекла. Часть I. Оптическая полировка. Брюхе, Поппа** (Das Polieren von Glas. Teil I. Optische Politur. Brüche Ernst, Poppa Helmut), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 6, 232—242 (нем.)

При помощи электронного микроскопа исследовались 12 образцов оптич. стекол на различных стадиях полировки, начиная с момента тонкой шлифовки. Полировка производилась посредством окиси циркония на смоляной подложке, время полировки составляло 0,25—100 мин. В процессе шлифовки отдельные частицы стекла вырываются с его поверхности под дей-

ствием грубых зерен. При полировке имеет место пластич. изменение тончайшего поверхностного слоя стекла, происходящее при огромных уд. давлениях (~50 000 *кг/см²*), создаваемых мельчайшими зернами полировальника; время, требуемое для затвердевания стекла после снятия с него нагрузки, изменяется величинами порядка 10^{-4} сек. Кратко описана техника подготовки и снятия отпечатков поверхности стекла для электронномикроскопич. исследований посредством лаковых пленок. В качестве объектов для исследований применялись стеклянные пластинки толщиной 22 *мм* и диам. 22 *мм*. На фотоснимках показано изменение поверхности стекла на различных стадиях полировки. С. И.

55232. **О спаях стекло-металл.** **А р а к а в а** (ガラス封入の研究. 荒川泓), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 6, 237—240 (япон.; рез. англ.)

Дан новый метод расчета распределения внутренних напряжений в цилиндрич. стекле, заключенном между двумя различными металлами. Н. П.

55233. **Некоторые приемы испытания эмалированных изделий. М е р к е р** (Einige Vorschläge zur Prüfung emaillierter Erzengnisse. M ä r k e r R u d o l f), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 4, 112—115 (нем.)

По кислотоустойчивости эмали могут быть разделены на устойчивые к действию пищевых к-т, устойчивые к медицинским ваннам и устойчивые к действию минер. к-т. Кухонная эмалированная посуда испытывается 2-кратным кипячением в течение 1 часа в 4%-ной уксусной к-те. После каждого кипячения р-р выпаривается, а остаток взвешивается и выражается в *мг/см²*. Кислотоустойчивость эмалированной кухонной посуды после 2-кратного кипячения (в *мг/см²*): недостаточная >0,30, достаточная 0,21—0,29, хорошая 0,13—0,20, очень хорошая <0,12. Испытание на устойчивость к действию минер. к-т производится в пробных чугунных эмалированных чашках с закругленными краями. Чашку наполняют 140 *см³* 20,4%-ной (по весу) HCl, ставят на песчаную баню, накрывают воронкой с обратным холодильником, нагревают до 95° и держат при этой т-ре в течение 4 час. Содержимое чашки и промывные воды выпаривают и высушивают до постоянного веса на водяной бане. Такую операцию повторяют многократно. Результаты обработок, выраженные в *мг/см²*, наносят в виде кривой, на ординате которой отложены потери в весе, а на абсциссе кол-во кипячений. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43950. С. Т.

55234. **Электрические свойства керамических изоляторов в зависимости от их состава и структуры. Э м и л ь я н и** (Caratteristiche elettriche degli isolatori ceramici in relazione alla loro composizione e struttura. E m i l i a n i B o n i t o), Ceramica, 1955, **10**, № 11, 43—46 (итал.)

В состав фарфора для изоляторов, работающих на высоких напряжениях при высокой частоте, рекомендуется вводить сподумен, стеатит и берилл. Керамика на основе стеатита, кордиерита и т. п. обладает малой величиной диэлектрич. потерь. Стеатит должен содержать миним. кол-во примеси Fe_2O_3. Содержание Al_2O_3 и CaO должно быть как можно меньше. При замене полевого шпата щел.-зем. окислами коэфф. диэлектрич. потерь стеатитовых изделий уменьшается до 0,012 при частоте 1000 *кгц*. Изоляторы для конденсаторов изготовляют на основе TiO_2 и $MgTiO_3$. В США выпускают изоляторы на основе $BaTiO_3$, имеющие диэлектрич. постоянную 1200 и более. И. С.

55235. **Оптические свойства керамики. Э й в е р и** (Optical properties of ceramics. A v e r y D. G.), Research, 1954, **7**, № 7, 278—285 (англ.)

Описывается связь оптич. свойств, особенно абсорбционного спектра, с распределением электронных энергетич. уровней и указывается какие сведения могут быть получены оптич. методами относительно электронной структуры керамич. изоляционных и полупроводящих материалов. Приведены данные об оптич. свойствах окислов: SiO_2, Al_2O_3, MgO, TiO_2, PbO, HgO и некоторых других материалов (PbTe, PbS, ZnS и др.) и области применения керамики как оптич. материала. Н. К.

55236. **Производство минерало-керамических изделий на Московском комбинате твердых сплавов. К р а с н о к у т с к и й И. М.** В сб.: Передов. технология машиностр. М., АН СССР, 1955, 559—565

Микролит ЦМ-332, получаемый при спекании синтезированных минер. порошков, имеет предел прочности на изгиб 30—40 *кг/мм²* и на сжатие 380 *кг/мм²*. З-д выпускает 70 форморазмеров изделий: пластинки для металлообработки, волоки, сопла для пескоструйных аппаратов, нитеводители для шелкоткацкой пром-сти и направляющие для канатной пром-сти. Разработан новый световой метод для обнаружения микротрещин в пластинках толщиной до 8—10 *мм*, метод шлифовки и полировки образцов монолита, способ травления шлифов и получения фотографий микроструктуры, что позволило вести контроль зернистости пластин выпускаемых изделий. Установлено, что наличие β-глинозема в минерало-керамических пластинах снижает их твердость. Спекание пластин производится в электрич. печах в слабовосстановительной среде — водороде, что улучшило однородность качества пластин и повысило их режущие свойства по сравнению с продукцией, получаемой спеканием в керосиновых печах. Разработана металлизация пластин и припайка их к державкам металлич.припоями (медью, пермаллоем) в вакуумной печи. Даны результаты испытания пластин в различных областях пром-сти. П. Б.

55237. **Костяной фарфор. Часть III. Физическая химия костяного фарфора. С е н - П ь е р** (Bone china. Part III. Science. Physical chemistry of bone china. S t. P i e r r e P. D. S.), Chem. in Canada, 1954, **6**, № 8, 31—33 (англ.)

При изучении костяного фарфора его состав можно представить в виде 4 основных компонентов: P_2O_5, CaO, SiO_2, Al_2O_3, откинув примеси щел. окислов. Получаемая четверная система графически может быть представлена тетраэдром, вершины которого заняты P_2O_5, Al_2O_3, CaO и SiO_2, в который легко включается состав костяного фарфора. В тройной плоскостной диаграмме $Ca_3(PO_4)_2$— SiO_2— Al_2O_3 состав костяного фарфора занимает трапецевидную площадку. Изучение фазовых диаграмм и данных рентгенографич. анализа показывает, что структура нормально обожженного костяного фарфора состоит из войлокообразно спутанных кристаллов β-$Ca_3(PO_4)_2$, $CaSiO_3$ и стекловидной основы. Изучение р-ций показывает, что такая структура образуется при т-рах выше 1000°. Примеси щелочей действуют как флюсующие, способствующие ходу р-ций, и не изменяют фазового состояния. Отмечается необходимость изучения помимо явлений, протекающих при обжиге костяного фарфора, также физ.-хим. характеристик необожженной массы костяного фарфора для улучшения ее формующих свойств. Часть II см. РЖХим, 1956, 40320. С. Т.

55238. **Механические свойства металло-окисных порошков. Ш и ш к и н Н. В., К л ю к и н а Н. Г., С а в е н к о в а К. И.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 532

Установлено влияние степени дисперсности и структуры порошков, применяемых в качестве активных масс щел. аккумуляторов, на их механич свойства.

При одинаковом ситовом составе коэфф. пористости для пористых порошков $Ni(OH)_2$ во всем интервале давлений имеет более высокие значения, чем для порошков плотной структуры. При помощи компрессионных кривых можно вычислить общий объем пор слоя порошка при любом давлении. В. Л.

55239. **Фрикционные материалы — новая область применения керамики и керметов. Херрон** (Friction materials — a new field for ceramics and cermets. Herron R. H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 12, 395—398 (англ.)

Рассмотрены требования, конструкции узлов торможения и методика испытания керамики и керметов, применяемых в качестве фрикционных материалов. Показано, что керметы являются важным дополнением к фрикционным материалам, используемым в устройствах для торможения самолетов; они оказались также перспективными и в менее тяжелых условиях службы. Керамика и керметы удовлетворяют требованиям высокотемпературного режима узлов торможения и ряда видов подшипников. А. Ч.

55240. **Пути повышения качества металлорежущей минеральной керамики. Китайгородский И. И.** В сб.: Передов. технология машиностр. М., АН СССР, 1955, 552—558

Микролит ЦМ-332 отличается от других видов спеченного корунда и в том числе от термокорунда тем, что он имеет весьма тонкую микроструктуру с размером кристаллич. зерен в нем в среднем ~3 до 1 μ и ниже. Установлено, что микролит с мелкокристаллич. структурой имеет более высокие механич. свойства, чем с крупнокристаллической. Дана краткая история возникновения микролита. Предполагается, что межкристаллитная прослойка, связывающая отдельные зерна Al_2O_3 в монолит, представляет собой аморфный стекловидный слой. Экспериментально доказано, что интенсивность спекания увеличивается с ростом дисперсности, а также с повышением т-ры. П. Б.

55241. **Исправление к статье «Искусственный сверхпрочный камень — микролит». Китайгородский И. И., Павлушкин Н. М.,** Стекло и керамика, 1953, № 12, 32.

К РЖХим, 1954, 41931.

55242. **К вопросу о связи структуры керамических пластин со стойкостью. Козлова Т. И.** В сб.: Передов. технология машиностр. М., АН СССР, 1955, 573—575

Предварительное исследование 200 образцов инструментального минерало-керамич. сплава ЦМ-332 показало, что наружные края пластинок шириной 200—300 μ имеют неоднородную структуру, состоящую из набора более крупных зерен по сравнению с серединой образца, имеющего более однородную и мелкозернистую структуру. В результате заточки поверхностный слой удаляется и в процессе резания участвует однородная середина образца. Резцы, оснащенные пластинками ЦМ-332, могут применяться не только для чистовой и получистовой обработки металла, но и для обдирочных работ по обточке стальных поковок и чугунных отливок. Отмечается, что стойкость пластин с мелкокристаллич. и крупнокристаллич. структурой исчисляется десятками минут. Для чистовой и получистовой обработок металлов резанием рекомендуется применять резцы с мелкокристаллич. структурой с размерами зерен до 4 μ. Стойкость для большинства таких резцов >50 мин., а при режиме обработки: $v = 400$ *м/мин.*, $S = 0{,}2$ *мм/об*, $t = 1{,}5$ *мм* — для резцов с такой микроструктурой 70 мин. При черновой обработке хорошие результаты показали образцы с относительно крупнозернистой структурой, с размерами зерен от 4 до 8 μ. При режиме обработки: $v = 263$ *м/мин*, $S = 0{,}5$ *мм/об*, $t = 6—10$ *мм* кол-во резцов со стойкостью >50 мин. составляет 44,4%. П. Б.

55243. **III-я конференция исследователей по вопросам производства строительных материалов. Сокуп** (Épitöanyagipari kutatók III. konferenciája Megnyitó. Szokup Lajos), Épitöanyag, 1956, 8, № 1, 2 (венг.)

55244. **Новые материалы и перспективы их производства и применения. Невенгловский** (Materiały now oraz perspektywy ich produkcji i zastosowania. Niewęgłowski Jan), Budown. przemysł., 1956, **5**, № 1, 18—23 (польск.)

Обзор новых строительных материалов: древесных, стеклянных, вяжущих материалов, пеносиликата, микропорита, автоклавных известково-песчаных изделий, изоляционных изделий, металлов, щебня, замазок, бетонных изделий, красок, лаков и др. Е. С.

55245. **Применение достижений атомной физики к исследованию строительных материалов. Зелинский** (Zastosowanie zdobyczy fizyki atomowej do badania materiałów budowlanych. Zielinski Roman), Mater. budowl., 1955, **10**, № 12, 335—336 (польск.)

Кратко излагаются методы использования атомной энергии для изучения строительных материалов: 1) определения об. веса бетона на образцах и крупногабаритных деталях при помощи γ-излучения изотопа Co^{60}; 2) определения влажности кирпичной кладки стен при помощи подсчета числа замедленных нейтронов; 3) дефектоскопии строительных деталей при помощи использования γ-излучения кобальта; 4) применения меченых атомов для определения глубины пропитки древесины. Упоминается об открытии за рубежом способа повышения температуроустойчивости пластмасс после обработки их сильным γ-излучением. С. Г.

55246. **Изменение прочности сырца из киевской стандартной глины при нагревании без удаления влаги. Заика И. Н., Кононенко Г. П., Байдашников А. Х., Визир Л. А., Прохорчук В. В.,** Сб. тр. Центр. н.-и. ин-та строит. материалов, 1955, № 2, 177—188

55247. **Ускорение сушки керамических изделий пластического прессования в туннельных сушилах. Гак Б. Н.,** Стекло и керамика, 1956, № 2, 17—22

Ускорение сушки керамич. блоков и дырчатого кирпича было достигнуто за счет конструктивной переделки туннелей и изменения условий эксплуатации сушил и режима сушки: разделения трехпутных туннелей на однопутные, замена распределенного подвода теплоносителя на сосредоточенный, создание рециркуляции, увеличение мощности топочных и вентиляционных устройств. Были изменены условия эксплуатации туннельного сушила: применены новые типы садки (вес сырца на одной вагонетке — 1200 *кг*), отдельные туннели стали загружать однотипной продукцией, 3-полочные сушильные вагонетки были переделаны на 4- и 6-полочные, т-ра поступающего в туннель теплоносителя была повышена с 45—50 до 100—110° и при выходе из туннеля с 20—25 до 32—38°. Скорость теплоносителя была доведена до 2,0—2,2 *м/сек* (участок досушки) и до 2,8—3,0 *м* (участок усадки). Применение скоростной сушки на Кучинском кирпичном з-де позволило увеличить выпуск керамич. блоков в 2,3 раза и дало возможность сократить срок сушки дырчатого кирпича в 2,5 раза. Л. П.

55248. **Обзор по вопросам огнеупоров для доменных печей. Крейнер** (A resume of blast furnace refractories. Kraner Hobart), Blast Furnace and Steel Plant, 1956, **44**, № 1, 55—60 (англ.)

55249. **О научной работе Всесоюзного научно-исследовательского института огнеупоров. Куколев**

Г. В., Сб. науч. тр. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1955 (1956), № 1 (48), 7—23

55250. **Об истинном значении некоторых физических свойств алюмосиликатных огнеупоров для практики.** Демарто (L'interprétation pratique de quelques caractéristiques physiques des produits refractaires silico-alumineux. Demarteau M.), Rev. univers. mines, 1955, **11**, № 12, 669—673 (франц.)

Физические свойства огнеупоров, определяемые лабор. методами, имеют лишь относительное значение. При оценке значения этих свойств для практики следует быть весьма осторожным, так как лабор. испытания, как правило, не воспроизводят истинных условий эксплуатации. Так, огнеупорность материала, определенная по падению конуса, может быть полезной лишь для сравнительной оценки различных марок огнеупоров, но не позволяет определить при какой предельной т-ре может работать изделие. Т-ра деформации (ТД) под нагрузкой представляет собой чисто условное понятие, так как условия испытания не отвечают обычным условиям службы огнеупора в кладке печей. При одном и том же хим. составе ТД может изменяться в зависимости от технологии произ-ва. На результаты определения ТД оказывает влияние примененная аппаратура и условия испытания. Для огнеупоров коксовых батарей и насадок регенераторов определение ТД может быть с большим успехом заменено определением деформации под нагрузкой при постоянной т-ре с выдержкой во времени. В. З.

55251. **Пропитывание шлаками в результате действия капиллярных сил и диффузии.** Раш (Schlackentränkung durch Kapillarwirkung und Diffusion. Rasch Rudolf), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, **88**, № 9, 196—198, № 10, 227—230 (нем.)

Обзор литературы по вопросам шлакоустойчивости огнеупоров. Наблюдаются две формы взаимодействия шлаков и расплавов с огнеупорами: 1) глубокое пропитывание; 2) оплавление поверхности на небольшую глубину. Для понимания этих явлений необходимо иметь четкое представление о макро- и микроструктуре огнеупоров и о силах связи в фазах, из которых составлены огнеупорные материалы. Связи внутри координационных решеток кристаллов, встречающихся в огнеупорах, следует рассматривать в большинстве как гомеополярные. К такого рода связям можно отнести связи в тетраэдре SiO_4, связи в решетке корунда и шпинели можно рассматривать как промежуточные между гетеро- и гомеополярными. Такие связи могут быть нарушены катионами, находящимися в шлаках и расплавах. Разрыхление структуры при превращениях кристаллич. форм повышает поверхностную активность и создает в микроструктуре многочисленные поры и каналы, облегчающие внедрение катионов. Так, напр., TiO_2 действует как разрушитель решетки и вместе с тем уменьшает вязкость расплавов. Напр., повышение содержания стеклофазы в шамотном огнеупоре весьма вредно, так как дает возможность ионам Fe^{2+} и Ca^{2+} (из пирита, марказита, гипса) внедряться в решетку стеклофазы и разрушать тетраэдры SiO_4. Смачивание подобно явлению растворения. Поверхностное натяжение на границах фаз, которое, наряду со смачиваемостью имеет значение для внедрения шлаков в поры путем капиллярных сил, находится в связи с характером хим. связей или распределением плотности электронов в фазах огнеупоров. Растворимость и смешиваемость возможны лишь при одинаковых хим. связях. На пропитывание значительное влияние оказывает диффузия продуктов р-ции и расплавов в частицы дефектной структуры составляющих фаз. В глубоких участках огнеупоров чаще всего наблюдается обогащение катионами щелочей, которое вызывается их испарением и последующей конденсацией. Библ. 40 назв. С. Г.

55252. **Исправление к статье: Кёгль «Исследования шлакоустойчивости огнеупоров против золы полукокса и золы засоленных углей».** (Berichtigung), Silikattechnik, 1955, **6**, № 4, 160 (нем.)

К РЖХим, 1956, 1530. Авторами статьи являются Кёгль (Kögl Franz) и Франке (Franke Günther).

55253. **Снижение себестоимости продукции и расхода топлива при применении теплоизолирующего огнеупорного кирпича.** Бринкерхофф (Insulating fire brick can cut production and fuel costs. Brinckerhoff J. E.), Industr. Heat., 1955, **22**, № 10, 2123—2124, 2126, 2128, 2130, 2132, 2149 (англ.)

Обзор свойств и применения в промышленных печах легковесных огнеупоров (ЛО), изготовляемых фирмой Babcock u. Wilcox Co (США). Всего изготовляется 6 видов ЛО, различающихся по об. весу и т-ре применения (от 870 до 1700). Применение ЛО для внутренней футеровки периодич. нагревательных промышленных печей вместо плотного шамотного кирпича дает увеличение производительности на 43%, сокращает время разогрева печи на 83%, время нагревания изделий на 40% и расход топлива на 50%. Приводятся несколько примеров применения ЛО, а также фотографии отжигательной печи для стальных труб, для сварных корпусов судов (размеры рабочего пространства 18×6,7×5,1 *м*), подвесного свода, арочной конструкции и панели из ЛО. С. Г.

55254. **Циркон как огнеупорный материал.** Маджумдер (Zircon as a refractory material. Majumder B. L.), Ceramics, 1956, **7**, № 83, 465—468 (англ.)

Обзор свойств циркона как огнеупорного материала. Библ. 14 назв. Г. М.

55255. **Изучение кварцитов Микава для динасовых огнеупоров. III. Использование кварцитов Микава при смешивании с другими кварцитами и добавками реагентов.** Нагаи, Ота, Цукино (三河珪石に他の珪石と添加物の配合による利用研究. 珪石質耐火物用三河珪石の研究. 第3報. 永井彰一郎, 太田善造, 月野光秋), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 707, 148—153 (япон.; резюме англ.)

Приведены результаты сравнительных испытаний динаса при смешивании кварцитов Микава с кварцитами Фудзимаки, Акасхиро и Акаба, а также некоторыми минералами, использованными в предыдущих опытах (доломит, гематит, основной шлак и магнезия морской воды). Приводятся результаты испытаний физ. и термич. свойств образцов различных смесей. Указывается, что из тонкозернистых кварцитов Микава не может быть получен динас повышенного качества для металлургич. пром-сти. Сообщение II см. J. Ceram. Assoc. Japan, 1953, **61**, № 683, 207. Г. М.

55256. **Современные исследования советских ученых о влиянии добавок в спекающемся глиноземе.** Касс (Recent soviet research on the effects of additives in alumina sintering. Cass W. C.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 6, 16—18 (англ.)

Обзор исследовательских работ советских специалистов по вопросу спекания Al_2O_3 в зависимости от: способа произ-ва, степени дисперсности Al_2O_3 и разных добавок. См. также РЖХим, 1956, 16785, 26425. Библ. 12 назв. И. М.

55257. **Свойства огнеупоров из магнезита и высокоглиноземистого сырья.** Рыбников В. А., Огнеупоры, 1956, № 1, 37—39

Изготовлены и испытаны образцы (диам. 38, высотой 50 *мм*) шпинельных, периклазо-корундовых и периклазо-шпинельных огнеупоров. Сырье—магнезит Волчьегорского месторождения (Урал), Al_2O_3 и $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

После помола магнезит и глинозем (или гидрат глинозема) смешивали в стехиометрич. соотношении $MgO : Al_2O_3 = 1 : 1$, подвергали мокрому помолу, шликер сушили, формовали брикеты и обжигали при 1600°. Из измельченного брикета формовали образцы по сухому способу на связке из сульфитно-спиртовой барды ($p = 1000$ *кГ/см²*) и обжигали при 1700°. Полученные образцы шпинельных огнеупоров имели $\sigma_{сж} = 1310—1340$ *кГ/см²*, т-ру начала деформации под нагрузкой 2 *кГ/см²* (H*P*) 1600—1640°, пористость 13,8—20%. Периклазо-корундовые образцы ($MgO:Al_2O_3$ = 50:50; 76 : 25) имели $\sigma_{сж}$ = 1700—2070 *кГ/см²* и H*P* = 1630—1670°. Периклазо-шпинельные образцы изготовляли из магнезита, обожженного при 1600°, с добавкой 5—10% Al_2O_3 ($p = 1000$ *кГ/см²*, т-ра обжига 1700°). Свойства образцов: пористость 20%, $\sigma_{сж}$ = 397 *кГ/см²*, H*P* = 1560°. Я. П.

55258. Износоустойчивый высокоглиноземистый огнеупор. О т а (高性能高アルミナ質耐電物アルミニット. 太田善造), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 698, 527—529 (япон.)

Описаны свойства и результаты испытания в пром-сти двух видов высокоглиноземистого огнеупора под названием алюминит-1 (I) и алюминит-2 (II), и высокоглиноземистого кирпича (III). Свойства I, II и III: хим. состав (в %): Al_2O_3 85,1; 77,8; 56,2; SiO_2 12,5; 20,4; 45,6; Fe_2O_3 1,3; 1,5; 2,2; огнеупорность 1920, 1850, 1770°; пористость кажущаяся (в %): 28,2; 29,5, 28;7; об. вес (в *г/см³*): 2,43; 2,31; 2,16; предел прочности при сжатии (в *кг/см²*): 432; 525; 453; т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1600, 1500, 1380°. Огнеупоры всех трех марок были испытаны в футеровке вращающейся цементной печи. Особо стойким против износа оказался II, который выдержал в зоне спекания печи 4265 час. Приведены данные минералогич. исследования I и II. С. Г.

55259. Лабораторные испытания стойкости к истиранию огнеупоров. О л д р е д, Э л л и о т т, К а у л и н г (Laboratory tests of the abrasion resistance of refractories. A l d r e d F. H., E l l i o t t A., C o w l i n g K. W.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 4, 239—255 (англ.)

Описывается лабор. прибор для испытания стойкости к истиранию огнеупоров, позволяющий испытывать малые образцы, а также внутренние поверхности полых изделий. И. З.

55260. Методы сепарации и очистки керамического сырья.— (Procédés de séparation et de purificaiton des roches céramiques.—) Ind. céram., 1954, № 459, 297—308 (франц.)

Обзор методов сепарации, очистки от нежелательных примесей и обогащения сырья керамич. пром-сти. Рассматриваются процессы флотации электромагнитной, электростатич. и электрофоретич. сепарации, а также методы хим., физ.-хим. и физ. обработки материалов. (Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 42158). Ю. С.

55261. Малые электрические печи периодического действия. Обзор. I. Печи «Крафтон». II. Печи «Уэбкота». — (Small intermittent kilns — a review. I. «Grafton» potery kilns. 2. «Webcot» kilns.—), Ceramics, 1955, **6**, № 72, 549—551; **7**, № 74, 76—79 (англ.)

I. Даны описание и фотографии различных небольших (полезная емк. 0,2—0,5 *м³*) электрич. печей сопротивления: модель ED (максим. т-ра 900°, обжиг декорированных стеклянных и керамич. изделий); модель EDH (максим. т-ра 1250°, обжиг керамич. изделий); модель EC (максим. т-ра 1350°, бисквитный обжиг фарфора и каменных изделий), модели JTD и JFD (максим. т-ра 1100°), модели JTA и JFA (на 1250° типа «Юниор».

II. Описание и фотографии различных моделей малых (емк. 0,7—0,8 *м³*) электрич. печей сопротивления фирмы Крафтон для обжига художественной керамики: тип EPD (максим. т-ра 1100°, бисквитный и политой обжиг пористых изделий, закрепление подглазурных и надглазурных красителей), тип EP (максим. т-ра 1300°, обжиг каменных изделий и костяного фарфора), печь с подвижным подом для декоративного обжига. М. К.

55262. Исследования работы нефтяных горелок в японской керамической промышленности.— (窯業用重油バーナーの使用實態に關する調査研究報告), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, **63**, № 717, 738—758 (япон.; рез. англ.)

55263. Повышение качества гипсовых форм и моделей. С и м е о н о в (Повишаване качеството на гипсовите форми и модели. С и м е о н о в К р.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 12, 16—19 (болг.)

Замена воды 10%-ным р-ром водорастворимой карбамидформальдегидной смолы при произ-ве гипсовых форм и моделей (для керамич. пром-сти) дает резкое увеличение прочности при разрыве и истирании, а также увеличение стойкости гипсовой поверхности к действию проточной воды, что дает возможность в несколько раз увеличить срок их службы. Для получения необходимой пористости водогипсовое отношение берется равным 0,87. Сушка производится в течение 48 час. при 50°. При более низкой т-ре срок сушки соответственно увеличивается. В. Р.

55264. Указание для практиков по применению и испытанию гипса в промышленности тонкой керамики. Р а д т к е (Anweisungen für den Praktiker bei der Verwendung und Prüfung von Gips in der feinkeramischen Industrie. R a d t k e H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 5, 168—170 (нем.)

55265. Изучение известняка, извести и гашеной извести. V. Дифференциальный термический анализ образцов известняка. О н о (石灰石—生石灰—石灰乳の關係 第5報. 石灰石の示差熱分析結果. 大野良雄), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 703, 764—767 (япон.; резюме англ.)

Излагаются результаты термич. анализа известняков. Разложение их начинается при 800° и кончается при 950°. Чем мельче кристаллы, тем ниже т-ра начала разложения. Содержащаяся в образцах SiO_2 мало влияет на термич. характеристики. IV часть см. Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1952, **60**, 548—552 В. Я.

55266. Известково-смешанные цементы. Ф и г у ш (Umelé hydraulické vápna. F i g u š V.), Stavivo, 1956, **34**, № 2, 58—61 (словац.; рез. русс., нем.)

Описывается опыт словацкой известковой пром-сти по выпуску известково-смешанных цементов (ИЦ). Предлагается разделение ИЦ на четыре вида: известково-шлаковый марок 50—150, известково-пуццолановый, в частности известково-трассовый (20% воздушной извести и 80% трасса), марок 50—150, известково-глинитный марок 50—100 и известково-зольный марок 25—50. При произ-ве ИЦ обязательна добавка 5% двуводного гипса. В отдельных случаях рекомендуется добавка 15—30% портландцемента. Тонкость помола ИЦ должна соответствовать максим. остатку на сите 900 *отв/см²* в 5% и на сите 4900 *отв/см²* 25%. Прочностные испытания ИЦ должны производиться на образцах состава 1 : 3 после 7-суточного выдерживания на воздухе и 21-суточного — в воде. Об. вес ИЦ составляет 500—800 *кг/м³*. Е. Ш.

55267. Обогащение известняка на заводе в Калари.— (Beneficiation of limestone at A. C. C. Khalari works.—), Indian Minerals, 1955, **9**, № 2, 118—121 (англ.)

Описана установка для обогащения способом флотации известняков, содержащих повышенное кол-во SiO_2 (24,4%) и MgO (5,7%). Некристаллич. часть породы состоит из пироксенов, амфиболов, биотита и мусковита. Дробленая порода поступает для тонкого измельчения в двухкамерную трубчатую мельницу и из нее на вибрационное сито, где промывается водой. Прошедшая через сито пульпа проходит через центробежный сепаратор и насосами перекачивается на флотационную установку. Последняя состоит из 24 камер, расположенных в два ряда. Производительность установки 40 *т* в сутки. Из камер первичного обогащения концентрат поступает в камеры окончательного обогащения. Концентрат, выходящий из установки, содержит (в %): SiO_2 8,4, CaO 48,7 и MgO 2,7. Концентрат поступает в отстойники, откуда перекачивается на установку для мокрого помола в шаровой мельнице смеси концентрата и глины. Готовый шлам поступает в бассейны, где подвергается окончательному корректированию. Приведена схема установки. И. С.

55268. **Добыча флюсующих материалов. Гутшик** (Operation fluxstone. Gutschick Kenneth A.), Rock Prod., 1955, 58, № 11, 78—88 (англ.)

Описание механизированной добычи известняка в США в кол-ве 4,25 млн. *т* в год. Л. П.

55269. **К расчету небольших вращающихся печей для производства извести. Бауэр** (Design factors for small rotary kiln-systems with special emphasis on lime manufacture. Bauer Wolf G.), Pit and Quarry, 1955, 47, № 11, 116—117, 120, 122 (англ.)

55270. **Исследование производства высококачественного кристаллического гипса из солевых отходов производства. Сакаба** (製鹽工場の廢物から良い結晶石膏の製造に關する研究. 坂場博), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 3, 127—131 (япон.; рез. англ.)

Отходы вакуум-испарителей состоят главным образом из смеси сернокислых солей кальция (безводн., полу- и двуводн.). Для получения хорошего кристаллич. гипса были успешно применены два способа. По первому способу отходы смешивали с р-ром $MgSO_4$, добавляли р-р $CaCl_2$ (1 : 1) и перемешивали в течение 2,5 часа. Второй способ заключается в выдерживании отходов на открытом воздухе. И. С.

55271. **Применение ударных мельниц в гипсовой промышленности. Эйпельтауэр** (Die Verwendung von Prallmühlen in der Gipsindustrie. Eipeltauer Eduard), Silikattechnik, 1956, 7, № 1, 27—29 (нем.)

В течение последних лет ударные мельницы нашли применение на отдельных гипсовых з-дах в Германии и Австрии. Эти мельницы непригодны для тонкого помола. Вместе с тем, для грубого помола гипса ударные мельницы являются экономически эффективными, так как имеют большую производительность, незначительный износ и мало потребляют энергии. Е. Ш.

55272. **Кинетика обжига гипса. Бурк** (Kinetyka wypalu gipsu. Burk Maksymilian), Cement, Wapno, Gips, 1955, 11, № 6, 141—145 (польск.)

Скорость и механизм разных стадий обжига гипса зависит от ряда факторов. Для скорости обжига решающим фактором является образование зародышей кристаллов, а для скорости обезвоживания полугидрата — процессы диффузии частичек воды в пространственной сетке полугидрата. Е. С.

55273. **История развития химической технологии производства силикатных цементов. Вешшей** (A portlandcementgyártás kémiai technológiájának fejlődéstörténete. Wessely Imre), Épitőanyag, 1956, 8, № 2, 56—61 (венг.)

55274. **Железистые цементы низкого качества и цементы Феррари. Феррари** (Ciments ferriques défectueux et ciment Ferrari. Ferrari F.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 484, 17—22 (франц.; рез. англ.)

Автор показывает, что дефекты бетонов на железистом цементе вызываются ошибками при его изготовлении. Описывается способ правильного приготовления цемента Феррари. Необходимо тщательно перемешивать сырьевую смесь и следить чтобы величина модуля Al_2O_3/Fe_2O_3 не отклонялась значительно от 0,64. И. С.

55275. **Производство цементного клинкера и серной кислоты на одном и том же заводе.**— (Making cement clinker and sulphuric acid in the same plant.—), Rock Prod., 1955, 58, № 10, 106, 108 (англ.)

Основным сырьем для произ-ва H_2SO_4 (I) и цементного клинкера (КЦ) является ангидрит. Оба продукта получаются почти в равных кол-вах. При нагреве надлежаще составленной смеси из сульфата кальция и материалов, содержащих кремнезем, глинозем и окислы железа, одновременно получаются КЦ и газ, содержащий SO_2. Этот газ превращается в I обычным способом. Описан технологич. процесс произ-ва I и КЦ на одном из з-дов, который рассчитан на использование в год 240 000 *т* сульфата кальция для произ-ва 148 000 *т* I и 132 000 КЦ. П. З.

55276. **Влияние добавки брянского трепела на качество цемента. Башев Ф. И., Плаксина Т. А.,** Цемент, 1956, № 1, 24—25

Изучалось влияние различных кол-в трепела на прочность цемента и влияние хим. состава клинкера на качество пуццоланового портландцемента. Установлено, что добавка трепела вызывает снижение прочности цементов, особенно в начальные сроки твердения (1-ые с и 3-ьи сутки). Положительное влияние трепела на прочность цемента сказывается только через 28 суток. При добавке трепела с активностью 366,6 *мг/г* в кол-ве 10 и 20% прочность цементов в 28-суточном возрасте практически мало отличается от прочности цемента без добавки. В. Г.

55277. **Влияние добавки гажи на коррозионную стойкость клинкеров различного минералогического состава. Кутателадзе, Аласания** (სხვადასხვა მინერალოგიური შემადგენლობის გაჯი-ცემენტის მდგრადობა აგრესიული ხსნარების მიმართ. ქუთათელაძე კ. ს., ალასანია მ. ი.), საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის შრომები, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5 (40), 114—123 (груз.; рез. русс.)

Независимо от минералогич. состава исходного клинкера, добавка 15—20% гажи и одновременная добавка 15% туфа повышают сульфатостойкость цементов. С увеличением добавки гажи от 15 до 20% сульфатостойкость алитового цемента и цемента нормального минералогич. состава увеличивается. При добавке гажи алитовый цемент и цемент нормального минералогич. состава, по сравнению с белитовым цементом, менее сульфатостойки, но дают лучшие результаты по сульфатостойкости, чем исходный портландцемент. Как исходный портландцемент, так и цементы, содержащие гажу, в среде сульфата Mg менее стойки, чем в р-рах сульфатов Na и Ca.

55278. **Влияние добавки гажи на свойства клинкера различного минералогического состава. Кутателадзе, Аласания** (გაჯის დამატების გავლენა სხვადასხვა მინერალოგიური შემადგენლობის კლინკერის თვისებებზე. ქუთათელაძე კ. ს., ალასანია მ. ი.), საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის შრომები, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5 (40), 124—134 (груз:, рез. русс.)

По сравнению с гипсом добавка к цементному клинкеру орхевской гажи замедляет сроки схватывания цемента. Эффект замедления зависит от минералогич. состава исходного клинкера. Одновременная добавка к клинкеру гажи и туфа не вызывает существенных

изменений в сроках схватывания. Сроки схватывания цементов, содержащих гажу, находятся в пределах, предусмотренных ГОСТ. Добавка гажи независимо от минералогич. состава клинкера повышает механич. прочность цемента; положительно влияет на свойства цемента одновременная добавка гажи и туфа. И. М.

55279. **Изготовление магнезиального цемента и его применение. Чжан Чжи-мин** (鉄質水泥的製造和應用．張指銘), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 72—73 (кит.)

55280. **Об использовании в цементной промышленности гранулированных доменных шлаков. Мари** (Extension de l'emploi en cimenterie des laitiers granulés de hauts fourneaux. Mary M.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1956, 9, № 97, 37—48 (франц.; рез. англ.)

Доклад и дискуссия. В 1954 г. во Франции было изготовлено 9370 тыс. *т* цемента различных видов с использованием 1810 тыс., *т* доменного шлака. Шлаковый цемент (ШЦ), содержащий до 85—90% шлака, иногда считают второсортным продуктом. Это объясняется недостаточной тонкостью помола шлака, что не позволяет получать марку выше 160/250. Однако опыты, проведенные в последнее время, показали, что, применяя тонкий помол шлака, можно получить вяжущее, которое в 7-дневном возрасте имеет предел прочности при сжатии 300—450 *кГ/см²*. Образцы бетона на ШЦ из одной плотины в трехлетнем возрасте имели прочность 400—500 *кг/см²*. Расход цемента на 1 *м³* бетона составлял 225—275 *кг*. Бетон на ШЦ обладает повышенной стойкостью к агрессивному воздействию мягких и морских вод. Для повышения сульфатостойкости бетона большое значение имеет применение ШЦ с высоким содержанием гипса. Морозостойкость ШЦ значительно выше, чем портландцемента, а тепловыделение значительно меньше, что делает этот цемент особо пригодным для гидротехнич. строительства. В заключение рассмотрена экономич. сторона вопроса об использовании ШЦ. И. С.

55281. **Изучение пуццолановых материалов в качестве добавки к портландцементу. I. Нагаи, Оцука, Исии** (セメント混合材の研究.第1報. 永井彰一郎, 大塚淳, 石井重夫), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 696, 403—406 (япон.; рез. англ.)

Изучено влияние трех разновидностей пуццолановых добавок (ПД) на портландцемент в пластичных р-рах состава 1 : 2, а также определено изменение содержания свободной извести в период гидратации цемента в зависимости от кол-ва и вида ПД. В. Г.

55282. **О возможности получения тампонажных цементов из сырья Татарской АССР. Незимов В. Н.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1955 (1956), № 5, 97—116

Содержание алита в клинкере тампонажного цемента должно быть ⩾ 60%, белита ⩽15—20%, а трехкальциевого алюмината и браунмиллерита ⩽20—22%. Обжиг клинкера должен вестись при резком подъеме т-ры и при выдержке в интервале т-р 1300—1450° и выше в течение ⩾1,5—2 час. При достаточно тонком помоле сырьевой смеси и клинкера в лабор. условиях получен на местном сырье тампонажный цемент с пределом прочности изгибу 64 *кг/см²*. началом схватывания 7 час. и интервалом т-р схватывания 2 часа. Г. К.

55283. **Экзотермия гипсошлакового цемента. Кондо** (石膏スラグセメントSealithorの水和熱.近藤連一), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 696, 424 (япон.)

55284. **Связь оптимального времени нагружения растворов со сроками схватывания цемента. Бунаков А. Г., Воронцов Е. Е., Мчедлов-Петросян О. П.**, Строит. пром-сть, 1956, № 2, 43

Экспериментально установлено, что прочность р-ров состава 1 : 2—1 : 6 и подвижности 2—3 *см* по конусу СтройЦНИЛ может быть значительно повышена путем нагружения их в период схватывания цемента грузом весом 2—60 *кг/см²*. Е. Ш.

55285. **Попытки устранения расширения цементов из клинкеров с высоким содержанием окиси магния. Николетти** (Tentativi di eliminazione dell' espansività di cementi derivati da clinkers ricchi in magnesia. Nicoletti D.), Cemento, 1955, № 5, 2—6 (итал.)

Проводились опыты с цементом, содержащим 7% MgO, который обладал настолько большим расширением, что образцы не могли быть измерены, так как разрушались. Добавление к клинкеру при помоле 4% мела и 5—15% песка или золы привело к снижению коэфф. расширения до 0,26—0,28%. Наиболее эффективным оказалось добавление 2—4% $CaCl_2$, которое привело к снижению расширения до 0,18—0,21%. И. С.

55286. **Увеличение стойкости футеровки и снижения расхода топлива на обжиг клинкера. Созанский С.**, Цемент, 1956, № 1, 27

В целях увеличения стойкости футеровки предлагается: использование гофрированных прокладок; применение пиритных огарков в сырьевой смеси; водяное орошение корпуса зоны спекания; применение обечаек из утолщенного листа и одновременная установка плавающих бандажей на второй опоре; изменение конструкции газовых форсунок (уменьшение диаметра наконечников до 200 *мм* и увеличение длины до 2 *м*). Е. Ш.

55287. **Карбоксиметилцеллюлоза как замедлитель схватывания цемента. Булатов А. И.**, Новости нефт. техн. Нефтепромысл. дело, 1956, № 1, 16—18

Установлена возможность значительного замедления схватывания цемента при тампонировании «горячих скважин» добавлением водн. р-ра карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Добавление 7% КМЦ замедляет схватывание цемента при 90° и атмосферном давлении почти вдвое, а при 140° и давл. 400 *ат* почти в 4 раза. Интервал схватывания составляет у некоторых цементов 30—40 мин. Прочность цемента при такой добавке понижается на 27%, при уменьшении текучести теста на 12%. Прочность цемента может быть повышена вдвое добавлением 33% мелкого кварцевого песка (от веса смеси). Е. Ш.

55288. **Еще о повышении производительности вращающихся печей цементных заводов. Барта** (Ještě o zvýšení výkonu otáčivých pecí v cementárnách. Bárta R.), Stavivo, 1955, 33, № 4, 135—136 (чеш.)

См. также РЖХим, 1955, 43649.

55289. **Минерально-сырьевые ресурсы для организации цементного производства в Татарской АССР. Сементовский Ю. В., Незимов В. Н.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР, Сер. геол. н., 1955, № 3, 3—39

Экспериментально установлена возможность произ-ва на основе сырья Елабужско-Бондюжского, Шугуровского и Киндерского минерально-сырьевых узлов портландцемента высоких марок. Экономически целесообразна комплексная эксплуатация месторождений с использованием доломитов и доломитизированных известняков, оолитовых известняков и глинистых пород. Приводится геологич. описание сырьевых районов. Г. К.

55290. **Новый цементный завод в Синдри.**— (ACC's new cement factory at Sindri.—), Indian Concrete J., 1956, 30, № 1, 4—6 (англ.)

В качестве основного сырья применяется отход произ-ва сульфата аммония — пульпа, содержащая 20% $CaCO_3$ и 80% воды. Она перекачивается насосами с з-да удобрений и поступает в отстойник, откуда пульпа, содержащая 40% воды, подается в бассейны, где производится ее корректирование глинистым материалом. Обжиг производится во вращающейся печи с пылеугольным отоплением. Проектная производительность з-да 200 000 *т* в год. Подача цемента в силосы и упаковка механизированы. И. С.

55291. **Новый цементный завод, работающий по сухому способу.** **Тибо** (Missouri portland cement. Builds new dry-process plant. Thibault Donald G.), Pit and Quarry, 1955, **48**, № 1, 90—97 (англ.)

Производительность з-да ~450 *т* в сутки. Приведено описание оборудования и технологии произ-ва цемента. П. З.

55292. **Цементная промышленность США.** **Кочанова Е. Б., Драбкин Г. С.**, Цемент, 1956, № 1, 28—31

Исторический и статистич. обзор цементной пром-сти США, составленный на основе публикаций зарубежных технич. журналов. Приводятся распределение произ-ва цементов по отдельным видам, некоторые требования к цементу по американским стандартам, подробная характеристика технологич. особенностей современных портландцементных з-дов и методов контроля произ-ва. Г. К.

55293. **Цементная промышленность Бразилии.** **Ока** (ブラジルのセメント工業. 岡淳平), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 699, 585—589 (япон.)

55294. **Пути внедрения вибропомола в промышленность строительных материалов.** **Белкин Л.**, Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 1, 11—15

Обсуждаются мероприятия для быстрейшего освоения и внедрения вибропомола в пром-сть. Описаны различные установки, использующие вибропомол при произ-ве цемента. Е. Р.

55295. **Проектирование цементных заводов в Чехословакии.** **Свобода** (Die Projektierung von Zementwerken in der ČSR. Svoboda Karel), Silikattechnik, 1956, **7**, № 1, 4—9 (нем.)

Проектирование цементных з-дов в Чехословакии ведется специализированной проектной организацией. После второй мировой войны строились з-ды с вращающимися печами и один з-д с автоматич. шахтными печами. Длина вращающихся печей 124,5 *м* при производительности 300 *т* клинкера в сутки; содержание воды в шламе составляет 38%. Расход тепла равен 1600—1650 *ккал/кг* клинкера с намеченным постепенным снижением до 1500 *ккал*. Размол клинкера производится при 6% добавке гипса и 10% гидравлич. добавок (в том числе и доменных шлаков) до тонкости, соответствующей 6—10% остатку на сите 4900 *отв/см²*. Производительность проектируемых шахтных печей диам. 2,5 *м* и полезной высотой 9,5 *м* равна 150 *т* клинкера в сутки (производительность печи на существующем з-де равна 125 *т* клинкера в сутки). Расход тепла составляет 1050 *ккал/кг* клинкера. З-ды проектируются с 2—6 печами. Для Афганистана запроектирован з-д с вращающейся печью, производительностью 100 *т* клинкера в сутки. Е. Ш.

55296. **Цементный завод с подачей уловленной пыли в обжигательную печь со стороны головки.** **Леу** (Dutch cement plant returns recovered dust to firing end of kiln. Leeuw K. L. A. van der), Rock Prod., 1955, **58**, № 10, 66—68, 146 (англ.)

Описывается голландский з-д по произ-ву цемента мокрым способом. На з-де установлены вращающиеся печи двух типов, производительностью 260 и 800 *т* клинкера в сутки; общая производительность з-да 600 тыс. *т/год*. В связи с тем, что применяемый для приготовления цемента маастрихский известняк мягок и легко рассыпается, унос пыли достигает 15—20% от веса клинкера. Улавливание пыли осуществляется электрофильтрами горизонтального типа. Пыль, уносимая дымовой трубой печи, образуется во вращающейся печи в зонах сушки и кальцинирования. В пыли содержатся также частицы, образующиеся в зоне спекания и представляющие собой в основном соли щел. металлов. Улавливаемые тонкие фракции пыли содержат значительное кол-во этих солей, главным образом K_2SO_4; этот продукт является удобрением и выпускается в качестве побочного продукта цементного произ-ва в двух сортах с 5 и 10% K_2O. Использование остальной пыли путем непосредственного введения ее в состав шлама оказалось нецелесообразным, так как при этом значительно возрастает вязкость шлама. Последнюю можно снизить, увеличив влажность шлама, что экономически невыгодно, потому что увеличивается расход топлива на удаление влаги. Разработанный метод вдувания пыли со стороны головки обжигательной печи имеет следующие преимущества: отсутствуют потери материала; улавливаются соли калия, которые используются в качестве удобрения, в то время как присутствие этих солей в клинкере ухудшило бы его качество; достигается экономия топлива благодаря невысокой влажности шлама; увеличивается производительность печей. Оборудование, необходимое для этого метода, несложно, но его применение требует некоторого повышения и точного поддержания т-ры горения. Содержание в готовом клинкере $K_2O < 0,5\%$, а свободной CaO 1—1,3%. В. З.

55297. **Гидрофобный цемент.** **Попов** (Хидрофобен цимент. Попов Георги Ст), Строителство, 1955, **2**, № 10—11, 33—34 (болг.)

Описание свойств гидрофобного цемента, выпускаемого в СССР. Г. К.

55298. **Из опыта эксплуатации цементных мельниц.** **Избалыков Д. А.**, Цемент, 1956, № 1, 26—27

Приводится характеристика применяемых на Стерлитамакском цементном з-де многокамерных мельниц. В результате оборудования одной из мельниц другими межкамерными перегородками и загрузки увеличенным кол-вом мелющих тел производительность мельницы возросла на 4%. Е. Ш.

55299. **Процесс твердения цементов в условиях попеременного нагрева и на воздухе.** **Ташпулатов Ю. Т., Колонтаров И. Х.**, Докл. АН УзССР, 1956, № 2, 15—19 (резюме узб.)

Установлено отрицательное влияние попеременного нагрева до 60—65° и охлаждения на процесс твердения портландцемента, глинит-портландцемента и пуццоланового портландцемента с добавкой трепела. В возрасте от 28 дней до 2 лет все цементы имели более низкую прочность, чем в возрасте 7 суток. Г. К.

55300. **Цементно-грунтовые дороги.** **Блейк** (Soil cement roads. Blake L. S.), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 11, 376—379 (англ.)

Большая часть естественных грунтов характеризуется невысокой прочностью, уменьшающейся с увеличением влаги в грунте. Существуют 5 методов стабилизации грунта— механич., хим., битумная, смоляная и цементная. В Индии наиболее распространена стабилизация грунта путем введения цемента. Цементно-грунтовые дороги и мостовые сооружаются в США, Германии, Австралии, Испании, Голландии, Франции, Египте, Бельгии. Цементно-грунтовые покрытия оправдывают себя с точки зрения долговечности и экономики. Цементно-грунтовые смеси, применяемые для

дорожного строительства, должны обеспечить прочность в возрасте 7 суток 14—35 *кг/см²*. Кол-во требуемого цемента для обеспечения этой прочности в зависимости от свойств грунта составляет от 2 до 20%. Надлежащим образом построенные из цементно-грунтовых смесей мостовые хорошо сопротивляются изменениям влажности среды и действию мороза. П. З.

55301. **Определение качества материалов цементных сырьевых баз при помощи тройной диаграммы. Фехтнер** (Sledování kvalit materiálu cementářských surovinových základen použitím třífázového grafu. Fechtner V.), Stavivo, 1955, **33**, № 10, 338—341 (чеш.; рез. русс., нем.)

Для определения пригодности сырьевых материалов для произ-ва вяжущих в-в была использована тройная диаграмма $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ с указанием на ней области, отвечающей оптимальным требованиям данного цемента в отношении силикатного, глиноземного и гидравлич. модулей. Д. Ш.

55302. **Уловитель пыли в цементной промышленности. Берк** (Dust arrestment in the cement industry. Burke E.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1312—1319 (англ.)

В пыли цементных з-дов находится незначительное кол-во частиц, обладающих способностью схватываться и твердеть. В этой пыли содержатся главным образом частицы мела, глины, золы от сгорания угля в печи, гипса и некоторого кол-ва клинкера. Размер частиц пыли находится в пределах 2,5—60 μ. Описывается оборудование, применявшееся для осаждения пыли в начальный период развития цементной пром-сти, и то, которое применяется на современных цементных з-дах. П. З.

55303. **Поверхностноактивные вещества как замедлители структурообразования и испарения воды из бетона. Бурба Р. П.**, Докл. АН УзССР, 1956, № 2, 37—41 (резюме узб).

Установлено, что гидрофобные (хлопковое мыло) и гидрофильные (сульфитно-спиртовая барда) поверхностноактивные добавки являются хорошими замедлителями структурообразования и испарения воды из бетона. Введение добавок обеспечивает сохранение подвижности бетонной смеси, что особенно важно в условиях жаркого климата. Результаты эксперим. работ проверены в производственных условиях. Г. К.

55304. **Применение местных воздухововлекающих добавок. Хун, Баласубраманьям, Винаяка, Надиг, Кумар** (Development of indigenous air-entraining admixtures. Hoon R. C., Balasubrahmanyam S., Vinayaka M. R., Nadig H. N. K., Kumar R. L.), Indian Concrete J., 1956, **30**, № 1, 7—12 (англ.)

Введение в бетон воздухововлекающих добавок (ВД) увеличивает его прочность и долговечность. ВД, вводимые в бетон в кол-ве 0,01—0,05% от веса цемента, вовлекают пузырьки воздуха размером до 75 μ. При выборе ВД надо учитывать доступность ее, стоимость и легкость процесса ее приготовления. Приводятся данные исследований 4 видов товарных смол, использованных для приготовления ВД. Для сопоставления результатов в опытах использовалась добавка винсоловой смолы. Оценка ВД производилась в основном по данным кол-ва вовлекаемого воздуха, стабильности воздуха и влияния его на свойства бетона. Образцы приготовлялись из бетона с содержанием цемента 307 *кг/м³*, при В/Ц = 0,64. Влияние ВД на бетонную смесь характеризуется следующими данными: для бетона без ВД пластичность 2,5 *см*, содержание воздуха 1%, об. вес 2412 *кг/м³*, прочность в возрасте 28 суток 145 *кг/см²*, для бетона с ВД в кол-вах 29—59 *г/м³* бетона соответственно 4—20 *см*, 3,3—11,0%, 2152 — 2352 *кг/м³*, 101—139 *кг/см²*. Так же как и при добавке винсола, прочность бетона с исследуемыми ВД уменьшалась на 10,5—14 *кг/см²* на каждый процент дополнительно введенного воздуха. Некоторые из исследуемых добавок по сравнению с винсолом характеризовались большей воздухововлекающей способностью. Устойчивость воздушных пузырьков оценивалась определением содержания воздуха в свежеприготовленном бетоне после длительной вибрации, а также определением времени, потребном для разрушения воздушных пузырьков в пене, приготовленной соответствующим образом в р-ре с ВД. Увеличение длительности вибрации приводит к уменьшению содержания воздуха в бетоне. П. З.

55305. **В поисках наилучшего метода проектирования бетонной смеси. Часть II. Петшиковский** (W poszukiwaniu najwłaściwszej metody projektowania mieszanki betonowej. Część II. Pietrzykowski Jerzy), Inż-ia i budown., 1956, **13**, № 1, 2—10 (польск.)

Результаты исследований и теоретич. соображения показывают, что ни один из принятых методов не удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к конструктивному бетону. Необходимо произвести дополнительные исследования, в том числе оптимального зернового состава в зависимости от кол-ва цемента и воды, а также требуемых свойств цемента в зависимости от условий приготовления и назначения бетона. Библ. 51 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 40423. Е. С.

55306. **Испытание бетона без разрушения. II. Предел прочности бетона при сжатии и его измерение склерометром Шмидта. Лабораторные опыты. Шефдевиль** (Les essais non destructifs du béton II. La résistance à la compression du béton. Sa mesur. par le scléromètre Schmidt. Essais de laboratoirese Chefdeville J.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1955, **8**, № 95, 1137—1179 (франц.; рез. англ.)

Исследование производилось на образцах-призмах $20 \times 20 \times 60$ *см* из бетона различных марок. Бетон изготовляли на цементах: CPA 250/315, CPB 250/315, шлакопортландцементе 160/250, быстротвердеющем цементе 315/400, суперцементе 355/500. Песок и крупный заполнитель были известняковые. Состав бетона: цемента 350 *кг*, воды 164 *л*, заполнителя 1892 *кг*. Каждая серия состояла из 20 образцов. Прочность бетона в возрасте 3—200 дней составляла от 80 до 600 *кг/см²*. Призмы испытывали с помощью склерометра и разрезали на кубы со стороной 20 *см*. Часть кубов испытывали на сжатие, а у остальных определяли склерометром твердость и измеряли динамич. модуль упругости. Склерометр пружинного типа. Мерой твердости бетона является величина отскока груза, надетого на стержень, который соприкасается с бетоном под действием пружины. Величина отскока измеряется по шкале прибора. Имеется график для внесения поправок в отсчеты по шкале в зависимости от угла наклона оси прибора к испытуемой плоскости образца. Образцы испытывали зажатыми в прессе, уложенными на двух опорах, лежащими на бетонном полу и на пористой резине. Приведены подробные первичные данные испытаний и графики для всех образцов. Даны эмпирич. ф-лы, связывающие показатель твердости с $R_б$ и $E_д$. Описанный способ пригоден только для оценки прочности однородного по толщине бетона. Часть I см. РЖХим, 1956, 36739. И. С.

55307. **Влияние процессов перемешивания, укладки и уплотнения. Досон** (The effect of mixing, placing and compacting procedures. Dawson W. L.), Constr. Rev., 1954, **27**, № 6, 29—35 (англ.)

Отмечается, что для эффективного перемешивания жестких и пластичных смесей нужны бетономешалки

разных типов. В мешалках с неопрокидывающимся барабаном жесткие смеси налипают на лопасти мешалки, а более пластичные смеси имеют тенденцию к расслоению. Поэтому в мешалке нарушается состав смеси, причем более прочный бетон получается в последних порциях выгружаемой из мешалки смеси. В мешалках с опрокидывающимся барабаном однородность свойств пластичного бетона повышается. При перемешивании жестких смесей и в этом случае происходит налипание бетона на лопасти, что может вызвать изменение содержания р-ра и удобоформуемости в отдельных замесах. Однородность качества бетона повышается, если материалы перемешиваются предварительно до загрузки их в бетономешалку, что предусмотрено в некоторых типах мешалок. Указывается, что при постоянной амплитуде колебаний увеличение частоты колебаний намного увеличивает расход энергии. Некоторые исследователи считают, что миним. частота колебаний должна быть равной 4000 в 1 мин. Существует мнение, что в начальный период уплотнение смеси вибрацией должно производиться при относительно небольшой частоте колебаний и большой амплитуде, а конечное уплотнение при высокой частоте колебаний и небольшой амплитуде. Идеальным типом вибраторов являются такие, которые позволяют изменять частоту и амплитуду колебаний в известных пределах. Длительность вибрации зависит от состава бетона и В/Ц. При вибрации смеси с В/Ц = 0,3 изменение длительности вибрации в пределах 1,25—10 мин. мало влияет на прочность бетона. При увеличении в бетоне В/Ц до 0,4—0,5 намечается тенденция к уменьшению прочности бетона с увеличением длительности вибрации >1,25 мин. П. З.

55308. Подбор состава бетона при введении заполнителей в цементное тесто.— (Making trial mixtures of concrete by adding aggregates to grout.—), Concrete and Constr. Engng., 1955, **50**, № 12, 431 (англ.)

При выборе В/Ц принимается во внимание адсорбционная способность заполнителей. В мешалке вначале приготовляется р-р из цемента и воды, в который постепенно добавляется крупный и мелкий заполнитель до получения бетонной смеси требуемой удобоформуемости. Соотношение между крупным и мелким заполнителем устанавливается после нескольких пробных замесов. П. З.

55309. Второй и последний раз по вопросу о «новом» методе подбора состава бетона. Буковский (Po raz drugi i ostatni w sprawie «nowej» metody projektowania betonu. Bukowski Br.), Inż-ia i budown., 1954, **11**, № 5, 154—156 (польск.)

(См. также РЖХим, 1953, 9438; 1954, 24175, 25958, 50419. Е. С.

55310. Сравнительные испытания способов определения наполнителей. Долежан, Секель (Adalékanyag meghatározási módszerek összehasonlító vizsgálata. Dolezsai Károly, Székely István), Épitöahyag, 1954, **6**, № 9, 322—327 (венг.)

55311. Методы контроля влажности заполнителей для бетона. Керкем, Хиггинс (Control methods for measuring the moisture in concrete aggregates. Kirkham R. H. H., Higgins G. E.), Civil Engng and Public Works Rev., 1955, **50**, № 593, 1221—1224 (англ.)

Проведены опыты по определению влажности заполнителей шестью способами в целях сопоставления точности результатов. Влажность определялась при помощи нескольких приборов, позволявших определять объем, занимаемый влажным заполнителем в определенной навеске, или высушиванием образцов на огне или с помощью хим. порошков, напр. карбида кальция. Описаны приборы и результаты опытов, показавшие, что наиболее точные результаты получаются при применении гидростатич. взвешивания и обычного высушивания, причем первый способ требует меньшей затраты времени. П. З.

55312. Сопротивление бетона гидротехнических сооружений истиранию.— (Erosion resistance of concrete hydraulic structures.—), J. Amer. Concrete Inst., 1955, **3**, № 27, 259—271 (англ.)

Обсуждаются вопросы, связанные с разрушением бетона гидротехнич. сооружений под влиянием абразивного действия частиц, находящихся в текущей воде больших скоростей потока воды, а также хим. воздействия агрессивных вод. Указаны мероприятия, касающиеся материалов, составов бетона и процессов работ, способствующие повышению сопротивления бетона против эрозии. Материалы и методы работ, способствующие увеличению прочности бетона на поверхности и во всей толще, также способствуют повышению сопротивления бетона против истирания и хим. воздействия агрессивных вод. Прочность бетона, подверженного абразивному воздействию потока воды с большими скоростями, должна быть ≥ 420 *кг/см²*. При воздействии на бетон сульфатов В/Ц в бетоне должно быть <0,45 по весу. Цемент с невысоким содержанием C_3A лучше сопротивляется воздействию сульфатов. Для бетона, подверженного воздействию течения воды с большой скоростью, размер крупного заполнителя должен быть ⩽19 *мм*. В этом случае заполнители не должны содержать >2% слабых зерен. Заполнители обычно лучше сопротивляются хим воздействию, чем цементное тесто и поэтому при этом виде разрушения бетона никаких дополнительных требований к заполнителям не предъявляется. Воздухововлекающие добавки повышают сопротивление бетона против сульфатов и к т. П. З.

55313. Влияние морской воды на прочность бетона. Масаки (モルタルに對する海水の影響 正木昭), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1953, **8**, № 7, 11—13 (япон.)

55314. Оценка зернового состава заполнителей по модулю крупности. Шефлер (Beurteilung der Kornzusammensetzung nach einer Körnungsziffer. Schöffler Hermann). Betonstein-Ztg., 1956, **22**, № 1, 27—30 (нем.; рез. англ., франц.)

Модуль крупности позволяет простым путем оценить и сравнить зерновые составы смесей заполнителей. Чем больше модуль крупности, тем крупнее заполнитель и меньше его уд. поверхность, следовательно, водопотребность бетонной смеси уменьшается, а прочность бетона увеличивается. Водопотребность бетонной смеси прямо пропорциональна уд. поверхности заполнителей и не зависит от содержания цемента и мельчайших зерен песка (за исключением пыли и глинистых частиц). Расход воды в бетонной смеси может назначаться по следующим ф-лам: для жестких смесей $B_ж = S/2 + 80$; для литых смесей $B_л = S/2 + 120$, где $B_ж$ и $B_л$ — расход воды для жестких или литых бетонных смесей в *л* на 1 *м³* бетона, S — уд. поверхность заполнителей в *м²* на 1 *м³* бетона. Приводятся указания для расчетного и графич. определения соотношения нескольких видов заполнителей с целью получения смеси с заданным модулем крупности Е Ш.

55315. Уплотнение бетона вибрацией. Чаудхри (Compacting concrete by vibration. Choudhry B. A.), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 10, 338—340 (англ.)

Одним из недостатков метода уплотнения бетонных смесей вибрацией является пористость на поверхности конструкций, обусловленная воздушными пузырьками. Лучшая поверхность может быть достигнута увеличением содержания мелких фракций в бетоне, увеличением до некоторого значения величины В/Ц, нанесением более тонкого слоя смазки на поверхности форм. Для

получения хорошей поверхности нужна вибрация с большим ускорением движения частиц. Эффективность вибрации повышается с увеличением частоты колебаний. Наилучшее сочетание характеристики величины амплитуды и частоты колебаний можно получить, если пользоваться фактором, учитывающим одновременно оба эти показателя режима вибрирования. Высокие прочности бетона могут быть получены при уплотнении жестких смесей на виброплощадке с пригрузом или вибропригрузом сверху. В некоторых случаях для повышения прочности бетона применяется предварительная вибрация бетонных смесей до укладки их в формы с последующей вибрацией в формах с пригрузом сверху. При таком методе уплотнения бетонной смеси с расходом цемента 227 *кг/м*³ при В/Ц = 0,34 бетон в возрасте 7 суток имеет прочность 595—630 *кг/см*². В целях уменьшения содержания воздуха в бетоне рекомендуется применять высокочастотную вибрацию порядка 10 000 колебаний в 1 мин. и бетон большей подвижности. Полное удаление воздуха из бетона может быть достигнуто при высокочастотной вибрации при длительности вибрации 90 сек., а при вибрации с обычной для современных механизмов частотой 3000—4000 колебаний в 1 мин. за 250 сек. Но такая длительность вибрации может привести к расслоению бетона. Вибрация имеет особо важное значение для предварительно-напряженного бетона. В ближайшем будущем можно рассчитывать на получение прочностей порядка 1100 *кг/см*². П. З.

55316. **Введение жирной извести или гидравлических вяжущих в растворы и бетоны на черных вяжущих, предназначенные для дорог, плотин, укреплений откосов и насыпей. Дюрье** (Note sur l'incorporation de chaux grasse ou de liants hydrauliques dans les mortiers ou bétons bitumineux destinés aux revêtements de routes, de berges, de digues ou de barrages. Duriez), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 484, 1—9 (франц.; рез. англ.)

При введении наполнителей в р-ры и бетоны на черных вяжущих целесообразно в наполнитель добавлять 2% извести (жирной или гидравлич.). Введение извести обеспечивает хорошее сцепление битума с заполнителями даже в случае постоянного и длительного контакта с водой. В качестве наполнителя можно рассматривать только частицы размером < 80 μ. Вместо извести можно применять цемент. Гидравлич. известь и цемент следует вводить в кол-ве > 2%. И. С.

55317. **Международная конференция по вопросам гидротехнического бетона. Холлер** (Mezinárodní pracovní konference o hydrobetonu. Holler Milan), Věst. ČSAV, 1956, 65, № 1—2, 81—88 (чеш.)

55318. **Автоклав со специальным цилиндром для продувки. Ленхарт** (Autoclave equipped with special «blow-down» cylinder. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1955, 58, № 11, 149—151 (англ.)

Для обработки паром бетонных строительных конструкций используется автоклав диам. 2,5 *м* и длиной 31 *м*. В течение 3 час. давление в нем постепенно повышается до 9,8 *кг/см*², которое поддерживается в течение 5 час., после чего в течение 30 мин. понижается до атмосферного. Для устранения шума выпуск пара из автоклава производится в горизонтальный цилиндрич. сосуд диам. 760 *мм* и длиной 12 *м*. Этот сосуд представляет собой демонтированную промывную колонну, внутри которой установлены тарелки на расстоянии 750 *мм* одна от другой. В центре каждой тарелки имеется колпачок с отверстиями, а сбоку — переточные стаканы. Применение такого устройства резко уменьшило шум при продувке автоклава. Ю. П.

55319. **Гидравлический сепаратор — новое оборудование для бетонных лабораторий. Эдер, Левьян** (Le séparateur hydraulique, nouvel instrument des laboratoires de béton. Eder Th., Leviant I.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 484, 23—27 (франц.)

Новейшими исследованиями установлено большое влияние качества песка на свойства бетона. При большом объеме бетонных работ систематич. опыты по подбору гранулометрич. состава песка оправдывают себя с точки зрения экономики, качества и долговечности бетона, которые они обеспечивают. Созданный несколько лет назад в Австрии и Швейцарии способ гидравлич. классификации песков (способ «Реакс») дает возможность разделять пески на три фракции (<0,1; 0,1—1 *мм* и 1—3 *мм*). Пылевидные частицы (<0,1 *мм*) ухудшают свойства бетона. Бетон на песке, содержавшем 10% частиц мельче 60 μ, разрушился после 10 циклов замораживания и оттаивания. После удаления пылевидных частиц бетон стал разрушаться через 400 циклов. Предельный диаметр частиц, подлежащих удалению, должен определяться в каждом отдельном случае на основании технико-экономических сопоставлений. Для лабор. опытов сконструирован сепаратор «Реакс» модели 6RCO4, перерабатывающий 250 *кг* песка в час с выделением частиц размером 0,15 *мм*. Заменяя сопла, можно выделить частицы размером 0,03 *мм*. И. С.

55320. **Получение бетона высокого качества. Мерсер, Кована, Дей, Спиди, Блейки, Браун** (Production of quality concrete. Mercer L. Boyd, Cavanagh K. J., Day K. W., Speedie Milton G., Blakey F. A., Brown W. P.), Commonwealth Engr, 1955, 43, № 3, 84—90 (англ.)

Дискуссионная статья. Для повышения качества бетона важно правильно оценивать свойства цемента, поэтому необходимо испытание цемента проводить при значениях В/Ц, соответствующих значениям этой величины в бетоне. Выбор типа цемента должен производиться с учетом конструкции сооружения и условий его службы. При воздействии на бетон сульфатов в цементе лимитируется содержание C_3A. Для повышения сопротивления бетона против выщелачивания мягкими водами в цементе лимитируется содержание C_3S. Тонина размола цемента оказывает влияние на величину водоотделения в бетоне. При большей тонине размола цемента величина водоотделения снижается. Однако и при более грубом размоле цемента при надлежаще подобранных смесях цемента и заполнителей получается бетон высокого качества. Такой бетон, уложенный в массиве, менее восприимчив к образованию трещин по сравнению с бетоном, приготовленным на таком же цементе, но более тонкого размола. В некоторых случаях при уплотнении бетонных смесей вибрацией более экономично использовать заполнители с прерывистой гранулометрией. Приводятся данные о легких бетонах. Указывается, что даже при автоклавной обработке пено- и газобетона трудно ожидать прочности более высокой, чем 105 *кг/см*². При произ-ве пено- и газобетонов затруднительна борьба с большой усадкой бетона. Эти материалы могут применяться не только как конструктивные, но и в качестве изоляционных и огнестойких материалов. При автоклавном твердении представляют интерес материалы, приготовленные на базе извести и тонкомолотого кремнезема с добавкой цемента и воздухововлекающих добавок, затворенных большим кол-вом воды. Бетон на легких заполнителях также делится на две группы бетонов: сверхлегкие и конструктивные. Для бетона первой группы применяются заполнители — перлит и вермикулит. Для изготовления конструктивного легкого бетона применяется пемза, шлак, обожженные глины. Об. вес конструктивного бетона находится в пределах 1440—1600 *кг/м*³ и прочность достигает до 500 *кг/см*²

В США 50% бетонных блоков изготовляется с использованием легких заполнителей. П. З.

55321. **Как подбирать и укладывать смеси, чтобы получить бетон высокой плотности для защитных экранов. Дейвис** (How to choose and place mixes for high-density concrete reactor shields. Davis Harold S.), Nucleonics, 1955, **13**, № 6, 60—65

Для защитных экранов может применяться бетон с об. в. 2400—6560 *кг/м³*. Плотность бетона и состав назначаются в зависимости от типа и интенсивности излучения, ограничений в толщине экранов, сложности формы экрана, методов строительства, т-ры и других рабочих условий, внешней нагрузки, характера заполнителей. Из тяжелых заполнителей наиболее часто используются барит, магнетит, лимонит, гетит, уд. вес которых >3,5. Иногда используются более дорогие заполнители из лома металла. Уплотнение бетонной смеси в формах обычно производится вибрацией. Хорошие результаты получаются при первоначальной плотной укладке в формы заполнителя и последующей заливке его р-ром. При заполнении форм бетоном, перекачиваемым из мешалок по трубопроводу, получаются менее плотные изделия. Необходимо уделять внимание качеству заполнителей, они не должны содержать вредных для бетона примесей, напр., опала, халцедона и глинистых частиц. Приведены данные о стоимости, составах и основных свойствах бетонов высокой плотности, приготовленных с использованием тяжелых заполнителей. П. З.

55322. **Опилочный бетон. Вавржин** (Pilinový beton. Vavřin F.), Stavivo, 1956, **34**, № 2, 61—65 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описание произ-ва и применения опилочного бетона в Чехословакии с изложением результатов исследовательских работ: влияния вида опилок, «минерализующих» добавок, вида и расхода вяжущих в-в и др. Е. Ш.

55323. **Значение высыхания бетона до его полного отвердевания. Уотерс** (The effect of allowing concrete to dry before it has fully cured. Waters T.), Mag. Concrete Res., 1955, **7**, № 20, 79—82 (англ.)

Испытаны растворные образцы состава 1,0 : 3,4 при В/Ц-0,7 и бетонные образцы на портландцементе состава 1,0 : 2,0 : 1,8 при В/Ц-0,57, хранившиеся в переменных условиях. Прочность бетона, последовательно хранившегося трое суток в воде, 28 суток в сухом воздухе, после чего вновь в воде, равна прочности бетона, непрерывно хранившегося в воде. В. Г.

55324. **Ячеистые бетоны. Копелянский Г.**, Строитель, 1956, № 1, 24

Обзорная статья Г. К.

55325. **Усадка ячеистых бетонов. Кривицкий М. Я.**, Строит. пром-сть, 1956, № 2, 39

Усадка пенобетона при относительной влажности среды 70—90%, т-ре 11—22°, об. весе 800 *кг/м³* составляет в 2-месячном и более возрасте 0,43 *мм/м* и при об. весе 1200 *кг/м³* 0,53 *мм/м*; пеносиликата соответственно 0,60 и 0,65 *мм/м* и пеносиликата с добавкой цемента 0,53 и 0,57 *мм/м*. Е. Ш.

55326. **Пригодность щебня для бетонных дорожных покрытий. Ротфукс** (Die Eignung von Splittbeton für Fahrbahndecken. Rothfuchs), Bitum., Teere, Asph., Peche und verm. Stoffe, 1955, **6**, № 10, 350—352 (нем.)

Проверялось влияние различных заполнителей на свойства бетона: базальтовой щебенки, рейнской гальки, натурального и дробленого песка. Выявилось, что при одинаковой удобоукладываемости бетона и постоянном расходе цемента содержание воды и значение В/Ц в щебеночном бетоне на 20% выше, чем в гравийном. Об. вес свежеизготовленного щебеночного бетона выше об. веса бетона на гравии. Прочность щебеночного бетона на сжатие и изгиб на 20% выше прочности галечного бетона, несмотря на более высокое значение В/Ц в щебеночном бетоне. Зерна щебня благодаря своей форме и свойствам поверхности гарантируют лучшее сцепление в бетоне, чем круглая и гладкая галька. Применение щебня в бетоне, несмотря на ее более высокую цену, выгодно также экономически, так как щебеночный бетон для получения равных прочностей бетона требует меньшего расхода цемента. В противоположность прочности на сжатие и изгиб сопротивление истиранию у щебеночного бетона в одном из двух исследуемых составов бетонов (с 36% натурального песка фракций 0—3 *мм*) оказалось неудовлетворительным. Этот бетон не мог быть рекомендован для верхнего слоя дорожных покрытий. Щебеночный бетон с 51,5% песка фракций 0,7 *мм* показал более высокое сопротивление истиранию, чем галечный бетон с тем же содержанием песка. П. З.

55327. **Движение тяжелых частиц и износ бетонных труб. Роске** (Schwerstoffbewegung und Sohlenabnutzung in Betonrohren. Roske Kurt), Betonstein-Ztg, 1956, **22**, № 1, 12—17 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается процесс износа внутренней поверхности бетонных дренажных и канализационных труб (Т), вызываемый движением по трубам твердых частиц (песок, донный нанос и т. д.). Указано, что для изготовления достаточно прочного износостойкого бетона для Т целесообразно применение твердых заполнителей из гранита, сиенита, диорита, габбро, кварцевого порфира, базальта и диабаза, а также кварцита. Величина В/Ц не должна превышать 0,35—0,50 при расходе цемента 500—300 *кг/м³*. При изготовлении бетонных Т целесообразно применение вибрирования, вибро- и вакуумпрессования. Для предотвращения трещинообразования рекомендуется выдерживание готовых изделий во влажной среде в течение более 14 суток. Повышение износостойкости достигается пропиткой каменноугольным песком, а также флюатированием внутренней поверхности Т. Приведено описание различных способов определения степени износостойкости бетона. Е. Ш.

55328. **К вопросу о стойкости бетонных дорожных покрытий при их посыпке солью. Риссель** (Zur Frage des Widerstandes von Betonfahrbahndecken gegen Streusalze. Rissel Ernst), Strassen- und Tiefbau, 1955, **9**, № 11, 711—713 (нем.)

Повреждения, наносимые солью верхнему бетонному дорожному покрытию, практически невелики. Ущерб, причиняемый при этом дорожному покрытию, оценивается максим. в 5%. Указывается, что тщательно изготовленные и достаточно отвердевшие бетоны являются стойкими, бетон с воздухововлекающими добавками признается полностью устойчивым против воздействия соли. Е. Ш.

55329. **О зависимости прочности бетона от активности цемента и водоцементного отношения. Панфилова Л. И.**, Бетон и железобетон, 1956, № 2, 70—72

На основе результатов работ, выполненных автором на портландцементах, шлакопортландцементах и пуццолановых портландцементах различных з-дов, а также результатов работ других исследователей, указывается, что расчетные ф-лы зависимости прочности бетона от активности цемента и водоцементного отношения типа $R_{28} = k \cdot R_ц$ (Ц/В — А) дают завышенные прочностные показатели. Фактич. прочность бетона в ряде случаев составляет 40—60% от расчетной. Е. Ш.

55330. **Пористый щебень как заполнитель легких бетонов. Ресс, Ролек** (Kruszywa porowate jako surowiec betonów lekkich. Riess Henryk, Rolek Mieczysław), Cement., Wapno., Gips, 1955, **11**, № 11, 241—244 (польск.)

55331. Подогрев заполнителей бетона в зимних условиях. Замахаев Л. С., Бетон и железобетон, 1956, № 2, 49—51

Описывается ме од подогрева заполнителей в штабелях с помощью пара, примененный на Куйбышевгидрострое и Камгэсстрое. Указывается на возможность частичного или полного освобождения от бункеров подогрева и на у еньшение эксплуатационных расходов, связанных с измельчением, оттаиванием и подогревом смерзшихся материалов. Е. Ш.

55332. Использование пылевидной золы для бетонов и строительных растворов Щепетов А. М. Тр. конференции по вопр. золоулавлив., шлакозолоудаления и шлакозолоиспользов. М. Госэнергоиздат, 1955, 149—151

Применение золы и шлаков в качестве добавки, разбавляющей портландцемент, при изготовлении бетонов и р-ров не является прогрессивным мероприятием. Целесообразно их использование для изготовления ячеистых бетонов и легких золо-шлакобетонов автоклавного твердения. Е. Ш.

55333. Пробужденный бетон на Ангренских глиежах. Шкондин Е. А., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат, УзССР, 1955, 276—279

Рекомендуется изготовление пробужденного бетона (бегунная обработка сырья) следующего состава (в %): глиеж 86 (естественно обожженная глина), известь 10, цемент 4 и воды 17—22 (в зависимости от разновидности глиежа). Прочность образцов месячного возраста при твердении на воздухе составляет 37,5—44 *кг/см*², а при пропаривании — 150—250 *кг/см*². Глиежи могут быть использованы также в качестве песка для кладочных и штукатурных р-ров, заполнителей при изготовлении бетонов, щебня для засыпки ж.-д. путей. Г. К.

55334. Использование золы-уноса Ленинградских ГЭС для производства термоизоляционных пенобетонов. Крашенинников А. Н., Никольский Г. Г., Тр. конференции по воп. золоулавлив., шлакозолоудаления и шлакозолоиспользов. М., Госэнергоиздат, 1955, 123—141

Исследовалась возможность замены при произ-ве термоизоляционных пенобетонов (П) маршалита (М) золой-унос. Для получения П применялись смолосапониновый и клееканифольный пенообразователи. Оптимальное водовяжущее отношение при составе П 1 : 1 по весу составляет 0,65—1,0. Рекомендуемый режим твердения: предварительное выдерживание в течение 12 час., подъем т-ры в автоклаве 7 час., выдержка при 8 *ати* — 5 час. и спуск пара 8 час. Прочность П при сжатии и об. в. 250—400 *кг/м*³ равна 6—20 *кг/см*² и при об. в. 400—850 *кг/м*³ 20—97 *кг/см*². Водопоглощение по весу при об. в. 330—400 *кг/м*³ составляет 25—135% и по об. 32—50% и, примерно, в 1,7 раза больше, чем при М. Коэфф. теплопроводности П = = 0,070—0,078 *ккал м час град*. Коррозия стали при переменной влажности и 60—80° в 2 раза больше, чем при М. Жаростойкость П зависит от содержания недожога в золе; при 10%-ном недожоге допустимая т-ра применения 500° и при 20%-ном 200°. Указывается, что М может быть заменен золой в П с об. в. до 400 *кг/м*³ при содержании недожога до 10%. Е. Ш.

55335. Испытание газо- и пенобетона ударом молотка.— (Kugelschlagprüfung von Gas- und Schaumbeton.—). Betonstein-Ztg, 1955, **21**, № 10, 476—478 (нем., рез. англ., франц.)

Приводится инструкция по применению пружинных и маятниковых шариковых молотков для испытания прочности пено- и газобетона без разрушения образцов. Е. Ш.

55336. Изготовление газобетона на производственных предприятиях треста № 20. Аврутин М. Л., Бюл. техн. информ. Главленинградстрой, 1955, № 2, 38—42

Описание строящегося в Автове (Ленинград) з-да крупных стеновых блоков из газобетона (Г) с использованием зол электростанций взамен молотого песка. Проведенными исследованиями установлено, что добавка кварцевого песка или сиштофа не повышает прочности Г, но приводит к увеличению его об. веса. Добавка угловской молотой извести может заменить до 30% цемента без заметного снижения морозостойкости Г. Домол золы в шаровых мельницах не дает заметного эффекта. Укладка фактурного слоя на дно формы обеспечивает его хорошее сцепление с Г. Морозостойкость Г достигает 142 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Г. К.

55337. Растворение в воде цемента и бетона в трубах. Флентье, Суэйцер (Solution effects of water on cement and concrete in pipe. Flentje Martin E., Sweitzer R. J.), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 12, 1173—1194 (англ.)

Исследовали пять образцов бетона, взятых из бетонных трубопроводов, эксплуатируемых с 1929, 1930, 1940 и 1950 гг. По трубопроводам подается вода, имеющая pH 6,7—8,0. Поверхностная коричневатая пленка, а также наружный и внутренний слои бетона, подвергались хим. анализу. Результаты исследований позволили сделать вывод, что агрессивные воды в течение длительного времени (до 25 лет) не оказывают сильного разрушительного воздействия на бетонные трубы. Процессы, природа которых пока не ясна, вскоре после начала эксплуатации трубы приостанавливают дальнейшее вымывание $Ca(OH)_2$, и разрушению подвергается лишь слой толщиной 0,8—2,4 *мм*. Приведены результаты 6-летних наблюдений за выщелачиванием цементного р-ра, покрывающего стенки чугунных водопроводных труб. Установлено, что процесс выщелачивания не заканчивается в течение шести лет и протекает значительно интенсивнее, если цементный р-р не защищен слоем битумной изоляции. Последняя нанос тся как для защиты от агрессивного воздействия вод так и для создания пароизоляционного слоя, бл гоприятствующего твердению цементного р-ра. Наблюдения показали, что при отсутствии изоляционного покрытия за год выщелачивается слой цементного р-ра толщиной 0,0125 *мм*, и при наличии изоляции — слой толщиной 0,0025 *мм*. И. С.

55338 Керамзит. Никитин (Керамзит. Никитин А. И.), Строителство, 1955, **2**, № 12, 18—20 (болг).

Описана технология получения керамзита в лаборатории и полузаводских условиях в Братиславе и Брно (Чехословакия), свойства полученного керамзита, его стоимость и т. д. В. Р.

55339. Керамзит и керамзито-бетон на Сталинградгидрострое. Медведев С. Р., Гидротехн. стр-во, 1956, № 1, 21—25

На керамзитовом заполнителе можно получить бетон для наружных стеновых охлаждений, железобетонных конструкций, перегородок, перекрытий и для плит. Коэфф. термич. расширений бетона на керамзитовом заполнителе почти равен обычному. Величина сцепления арматуры с керамзито-бетоном составляет 14—16,3 *кГ/см*². Для несущих армированных конструкций возможно применять керамзит с мягким и крупным заполнителем. Для плит часть керамзитового песка можно заменить кварцевым. Возможно получение плотного керамзито-бетона с прочностью 100—200 *кГ/см*², об. в. 1600—1700 *кГ/м*³ при расходе цемента 200—300 *кг/м*³. Л. П.

55340. Бетонные заводы непрерывного действия. Коньков В. И., Механиз. стр-ва, 1956, № 3, 6—12

Описание бетонных з-дов непрерывного действия, применявшихся на строительствах Нарвской, Горьковской и Куйбышевской ГЭС. З-ды состояли из дозировочного и смесительного отделений, соединенных галереей с ленточным собирательным конвейером, и отличались по конструкции основного технологич. оборудования. Расходные бункеры для сыпучих материалов устанавливались в дозировочном отделении в один ряд вдоль оси ленточного собирательного конвейера. Расположенные под бункерами дозаторы непрерывного действия образовывали на ленточном собирательном конвейере «слоеный пирог» из сухих компонентов, доставляемый в смесительное отделение. На з-дах Нарвской и Куйбышевской ГЭС цемент дозировался в дозировочном отделении, а вода подавалась непосредственно в бетономешалку непрерывного действия барабанного типа. На Горьковской ГЭС готовилось отдельно цементное тесто, вводившееся вместе с сухими компонентами в вертикальный смеситель системы Горохова, представляющий собою сварную трубу квадратного сечения 600×600 *мм*, высотой 4,6 *м*. Внутри трубы установлены плоские лопатки, ступенчато расположенные на всех 4 сторонах. Шарнирное крепление лопаток позволяет изменять угол их наклона в зависимости от консистенции бетонной смеси. Бетонная смесь, спускаясь по лопаткам, хорошо перемешивается. Проектная производительность бетономешалок от 60 до 120 $м^3$/час. Е. Ш.

55341. **Кислотостойкий ократ-бетон. Виттекиндт** (Der säurefeste Ocrat-Beton. Wittekindt W.), Betonstein-Ztg, 1954, **20**, № 11, 469—474 (нем.; рез. англ., франц.)
См. РЖХим, 1955, 21905.

55342. **Крупнопористый бетон на местных строительных материалах (Узбекская ССР). Фролова А. И.,** Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 218—226
Излагаются результаты исследований некоторых свойств крупнопористого бетона на местных вяжущих в-вах (глиеж-портландцемент, строительный гипс, молотая негашеная известь и известково-зольное вяжущее) и заполнителях (кирпичный щебень, котельный шлак, речной гравий и керамзит). Е. Ш.

55343. **Научно-техническая конференция по бетону и железобетону в Грузинской ССР. Завриев К. С.,** Бетон и железобетон, 1956, № 3, 111—112

55344. **Измерение напряжений в бетоне и железобетоне. Каммюллер** (Spannungsmessung im Beton und Stahlbeton. Kammüller K.), Bauingenieur, 1956, **31**, № 2, 47—48 (нем.)
Линейные деформации бетона при длительных наблюдениях не характеризуют его внутренних напряжений. Рекомендуется измерять напряжения, возникающие в бетонном камне, путем измерения давления спец. датчиками, представляющими собою два спаянных по краям выпуклых мембранных диска диам. 5—10 *см*, пространство между которыми заполнено жидкостью (преимущественно ртутью). При заделке в бетонный образец датчика давления и установки датчика линейных деформаций установлено, что, несмотря на существенные изменения линейных размеров образца в период твердения (наблюдение велось 5,5 суток), внутренние напряжения в бетонном камне были малы и практически не изменялись. Для длительного наблюдения за линейными деформациями предлагается новый тип датчика. Е. Ш.

55345. **Опыт вибропомола цемента в заводском производстве сборного железобетона. Якушев А. А., Плотке Г. С.,** Бетон и железобетон, 1956, № 2, 41—45
На Московском з-де железобетонных изделий № 1 установлено, что часовая производительность вибрационной мельницы периодич. действия М-200-3 при повышении тонкости помола цемента Белгородского з-да на 1000 $см^2/г$ по Товарову составляет ⩽200 *кг*, а мельницы М-200-1,5 — не более 150 *кг*. При непрерывной работе производительность мельницы М-200-1,5 достигает 450—500 *кг*, а мельницы М-200-3 — более 700 *кг*. Расход электроэнергии на домол 1 *т* цемента на 1000 $см^2/г$ по предварительным данным составляет ∼300 *квт.-ч*. Понижение производительности может быть вызвано налипанием некоторых видов цемента на мелющие тела. При встряхивании мельницы без подачи цемента мелющие тела очищаются и производительность мельницы восстанавливается. Активность цемента после домола возрастала с 660 до 816 $кг/см^2$ и с 545 до 779 $кг/см^2$. Возможно смешение молотого цемента с немолотым, при этом активность смеси прямо пропорциональна содержанию молотого цемента. Г. К.

55346. **Тепловая обработка хризотиловых асбестовых волокон. Бадоллет, Стрейб** (Heat treatment of chrysotile asbestosfibres. Badollet M. G., Streib W. C.), S. Afric. Mining and Engng J., 1955, 66, № 3245, 295—297 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 7542.

55347. **Производство асбестовых изоляционных материалов.**— (The manufacture of asbestos insulation materials.—), Industr. Heat. Engr, 1955, **17**, № 122, 385—386 (англ.)
На одном из з-дов в Великобритании изготовляют теплоизоляционные блоки, отрезки труб, картон, маты, одежду, шнур и уплотняющие прокладки. Формование и разрезка труб производятся машинами. Для обычных паропроводов изоляция выпускается в виде двух скорлуп длиной 0,9 *м* со стенками толщиной 18—125 *мм*. Размеры блоков 0,15×0,9—0,9×1,2 *м* при толщине 12—125 *мм*. Картон изготовляется в виде листов 1×1 *м*, толщиной 0,8 *мм* и более. И. С.

55348 К. **Технология производства стекла. Часть I, II (учебник для техникумов строительных материалов). Кораньи** (Az üveggyártás technológiája. 1—2. r. Az épitoanyagipari technikum 4. cszt. számára. Koranyi György. Budapest, Müszaki Kiadó, 1955, 400 l., 2 db., Isk. ára kötetenként 6,50 ft.) (венг.)

55349 К. **Варка оконного стекла в ванных печах. Броул** (Tayení tabulového skla ve vanových pecích. Broul Julius. Sklářství a jemna mechaniká, № 2. Praha, SNTL, 1955, 170, [1] s., il., 9,60 Kčs) (чеш.)

53350 К. **Азбука эмалирования. Процессы при эмалировании, контроль сырья и готовых изделий, пути повышения производительности труда и улучшения качества. Фрыш** (Abeceda smaltování. Postupy při smaltování, kontrola surovin a hotových výropku, cesty k zyýšení produktivity práce, a zlepšeni jakosti. Fryš Josef. Praha, Práce, 1955, 247, il, 26,15 Kčs) (чеш.)

55351 К. **Технология керамики (Учебник для техникумов). Изд. 2-е, перераб. Юшкевич М. О.** М., Промстройиздат, 1955, 384 стр., илл., 9 р. 75 к.

55352 К. **Керамические изделия. Изменения, намечающиеся в керамике. Олсон** (Pottery; getting started in ceramics. Olson Delmar W., Laurel publs, 1953, London, Macmillan, 1955, 113 pp., ill., 4.95 doll., 25 sh.) (англ.)

55353 К. **Производство местных строительных материалов для сельского строительства. Литвиненко Е. Е.,** Киев, Госстройиздат УССР, 1955, 179 стр., илл., 8 р. 75 к.

55354 К. **Камни керамические с щелевидными пустотами. Дмитриев А. С.,** М., Госстройиздат, 1956, 64 стр., илл., 2 р. 15 к.

55355 К. **Машины и аппараты силикатной промышленности (Учебник для технол. вузов и фак.). Общий курс. Изд. 2-е, доп. и перераб. Сапожников М. Я., Булавин И. А.** М., Промстройиздат, 1955, 424 стр., илл., 11 р. 30 к.

55356 К. **Технология цемента и бетона. Том I. Бетонные материалы. Бланкс, Кеннеди** (The technology of cement and concrete, Vol. I: Concrete materials. Blanks Robert Franklin, Kennedy Henry L. New York, Wiley; London, Chapman & Hall., 1955, ix, 422 p., ill., 88 sh. (англ.)

55357 К. **Теория и методы зимнего бетонирования. 2-е изд., доп. и переработ. Миронов С. А.**, М., Госстройиздат, 1956, 405 стр., илл., 14 р. 75 к.

55358 К. **Бетон. Т. 1. Часть 1. Грубан** (Beton. Díl 1. Část 1. Hruban Konrád. Praha, SNTL, 1955, 188, [10] s., il., 15,50 Kčs) (чеш.)

55359 К. **Бетон. Т. 1. Часть 2. Грубан** (Beton. Díl 1. Část 2. Hruban Konrád. Praha, SNTL, 1955, 132 s., il., 8,90 Kčs). (чеш.)

55360 К. **Бетон, Т. 2. Часть 1. Грубан** (Beton. Díl 2. Část 1. Hruban Konrád. Praha, SNTL, 1955, 261 s., il., 16,90 K s) (чеш.)

55361 К. **Основы производства цемента. Градский** (Základy v roby cementu. Hradský Josef. Praha, SNTL, 1955, 208, (6) s., il., 11,90 Kčs) (чеш.)

55362 Д. **О скоростях реакции при варке стекла. Циглер** (Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. Ziegler Günther Diss. Aachen. Techn. H., 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, № 17, 1432 (нем.)

55363 Д. **Исследование регенерации паров боратов в стекловаренных печах с целью усовершенствования технологии варки боросиликатных стекол. Зализняк А. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т стекла, М., 1956

55364 П. **Усовершенствование способа и устройство для непрерывного вытягивания листового стекла. Лон** (Perfectionnements aux procédés et aux appareils pour l'étirage continu du verre en feuilles Long Bernard) [Cie Réunies des Glaces et Verres Spéciaux du Nord de la France]. Франц. пат. 1050922, 12.01.54 [Verres et réfract., 1954, 8, № 4, 196 (франц.)]

Способ позволяет постепенно увеличивать скорость вытягивания листового стекла при данной его толщине, путем образования на поверхности стекломассы, у основания «луковицы», поверхностной пленки высокой вязкости, причем в середине луковицы стекломасса сохраняет относительно малую вязкость. Образование пленки происходит за счет охлаждения с помощью системы двух воздушных холодильников с щелью, расположенных попарно по обеим сторонам листа. Из щели одного холодильника поступает дутьевой воздух, который всасывается через щель другим холодильником, охлаждая соответствующий участок зеркала. Под уровнем стекломассы, у основания луковицы, расположено нагревающее устройство, позволяющее регулировать т-ру луковицы и найти максимум скорости вытягивания при данной толщине ленты. Два обычных холодильника, помещенные над луковицей, имеют целью регулировать вязкость формующейся ленты в пределах контура вязкости, образованного пленкой. М. С.

55365 П. **Усовершенствование производства листового стекла. Мартен** (Perfectionnement à la fabrication des feuilles de verre. Martin P. E. H. T.). Франц. пат. 1065033, 20.05.54 [Verres et réfract., 1954, 8, № 5, 265—266 (франц.)]

Описывается электрич. аппаратура, предназначенная для автоматич. корректировки колебаний в толщине вытягиваемого листа стекла. Изменения в толщине листа обнаруживают при помощи щупов, связанных с регулятором и электропередачей, изменяющими соответствующим образом скорость вращения мотора, а следовательно, и скорость вытягивания листа. В случае получения стекла прокаткой можно изменять аналогич. путем при помощи щупов расстояние между прокатными валами. С. И.

55366 П. **Способ изготовления накладного стекла. Ламбер, Энгельс** (Verfahren zur Herstellung von Überfangglas. Lambert Roger Emile, Engels Bernhard) [Vereinigte Glaswerke Zweigniederlassung der A.-G. der Spiegelmanufacturen und chemischen Fabriken von St. Gobain, Chauny und Cirey]. Пат. ФРГ 925067, 10.03.55 [Glastechn. Ber., 1955, 28, № 4, P17 (нем.)]

Способ поточного произ-ва накладного стекла с очень тонкими слоями путем нанесения стекла на поверхность стеклянной ленты, вытягиваемой вверх через щель лодочки с запасным углублением (лотком) для приема накладного стекла, отличается тем, что т-ра накладного стекла поддерживается равномерной по всей ширине лотка, причем влияние т-ры устраняется за счет теплового воздействия основного стекла. В соответствующих местах лотка устраиваются отопительные приспособления, регулируемые независимо друг от друга. Г. М.

55367 П. **Усовершенствованное двойное остекление. Клевер, Фалин** (Perfectionnements aux vitrages doubles. Clever William R., Phalin Harry O.) [Pittsburgh Corning Corp.], Франц. пат. 1083403, 10.01.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 108 (франц.)]

Двойное остекление производится наложением одного на другой двух листов стекла таким образом, что края верхнего листа заходят за нижнее стекло. Нанося на эти края слой графита, им сообщают электропроводность. Затем через этот слой графита пропускают электрич. ток; графит сгорает, а стекло, ставшее проводником тока, размягчается и спаивается с другим листом. Листы стекла стараются наложить так, чтобы между ними образовалось закругление или желобок U-образной формы. С. И.

55368 П. **Способ обработки полированного зеркального стекла. Лавердисс** (Procédé et installation pour le traitement des glaces polies. Laverdisse Edmond), [Les Glaceries de la Sambre Soc. An.]. Франц пат. 1079653, 1.12.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 99—100 (франц.)]

В процессе вытягивания в виде бесконечной ленты происходит мойка, сушка и просмотр стекла, которое обрабатывается и затем разрезается на отдельные листы. Установка снабжена аппаратами, действующими с двух сторон листа стекла, для одновременной сушки и мойки, и осветителем для контроля до отрезки стекла. С. И.

55369 П. **Стекла для автомобилей.** (Vitrage pour véhicules automobiles) [Régie Nationale des Usines Renault]. Франц. пат. 1082295, 28.12.54 [Verres et refract., 1955, 9, № 2, 106 (франц.)]

Хрупкость автомобильных передних стекол предлагается уменьшать, нагревая их в ВЧ-печах, состоящих из трех отделений. В 1-м отделении — камере подогрева — доводят т-ру стекла почти до точки деформации; во 2-м — нагревательной камере — с помощью укороченных электродов прогревают определенные участки стекла для снятия с них закалки; в третьем — камере охлаждения — доводят т-ру всего стекла до нормальной. С. Я.

55370 П. Стекла, прозрачные к ультрафиолетовым лучам (Verre transparent aux ultra-violets) [Jenaer Glaswerk Schott et Gen.]. Франц. пат. 1087657, 28.02.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 166 (франц.)]
Стекла с повышенной прозрачностью к УФ-лучам и с повышенным коэфф. расширения применяют для впайки в стеклянную аппаратуру с близким к ним коэфф. расширения. Примерный состав (в вес. %): Al_2O_3 11,9, P_2O_5 60,4, K_2O 3,0, B_2O_3 3,6, SiO_2 5,1, BaO 10,4, MgO 5,6. Такое стекло может спаиваться со стеклом «нормальное иенское N 16». С. И.

55371 П. Способ и аппаратура для изготовления гнутого стекла (Vitrages bombés, procédé et appareillage pour leur fabrication) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey], Франц. пат. 1074870, 11.10.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 1, 22 (франц.)]
Предметом изобретения является получение гнутых листов стекла, закаленных в отдельных частях. Первый способ заключается в том, что после того, как окончательно придали выпуклую форму листу стекла, размягченный под действием тепла лист охлаждают до т-ры закалки. Затем накладывают на лист двойной экран, закрывая с двух сторон участок, который должен оставаться незакаленным, частично предохраняя последний от теплового излучения печи, и разогревают лист вместе с экраном до т-ры закалки. После этого лист вместе с экраном подвергают быстрому охлаждению. Второй способ состоит в том, что экран накладывают на лист, как только ему придали изогнутую форму, т. е. до начала охлаждения. Затем охлаждают лист с помощью экрана, оставляя защищенным незакаливаемый участок. При окончательном охлаждении применяют тот же метод, который описан выше. Второй способ более выгоден с точки зрения быстроты и экономии тепла, так как не происходит значительного охлаждения листа между процессами полирования и закалки. С. И.

55372 П. Колбы для электроламп, обладающие избирательной способностью. Герен (Enveloppe en verre filtrant pour éclairage électrique et son procédé de fabrication. Guérin R. E.). Франц. пат. 1075532, 18.10.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 1, 23—24 (франц.)]
Электроколбы изготовляются из двухслойного стекла. Внутренний слой из окрашенного стекла пропускает свет определенной длины волны (напр., >5000 Å, когда лампы предназначаются для воздействия на насекомых), наружный слой из молочного стекла придает электроколбе обычный белый цвет. С. И.

55373 П. Способ изготовления стеклянных микрошариков (Procédé de fabrication de microbilles en verre) [Soc. An. Des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1081820, 23.12.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 104—105 (франц.)]
Стеклянную нить с диаметром, меньшим, чем требуемый диаметр шарика, режут на отрезки такой длины, чтобы объем каждого отрезка соответствовал требуемому объему шарика. При т-ре размягчения стекла эти отрезки принимают сферич. форму. Таким образом получают из отрезков нити диам. 0,1 *мм* и длиной 1,8 *мм* шарики диам. 0,3 *мм*; при длине отрезка нити 4,5 *мм* диаметр шарика составляет 0,4 *мм* и т. д. С. И.

55374 П. Оптические кроны (Verres crown d'optique.) [Ernst Leitz G. m. b. H. Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Франц. пат. 1087700, 28.02.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 166 (франц.)]
Оптические кроны с частичной аномальной дисперсией $\theta = n_G - n_F / n_F - n_C$ (франц. пат. 1087149) и с отрицательным значением Δ_ν содержат (%): B_2O_3 25, ZrO_2 4—20, щел. карбоната и щел.-зем. окисла 15—45; кол-во щел.-зем. окисла не должно превышать 10% и он вводится в шихту в виде щел.-зем. бората. Примерный состав (в вес. %): B_2O_3 54, ZrO_2 4,8, Na_2CO_3 41,2; $n_D = 1{,}5297$, $\nu = 57{,}8$, $\theta = 0{,}544$, $\Delta_\nu = -1{,}2$. С. И.

55375 П. Оптическое стекло (Verre d'optique) [Ernst Leitz G. m. b. H., Jenaer Glasverk Schott & Gen.]. Франц. пат. 1087149, 21.02.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 165 (франц.)]
Оптические стекла с частичной аномальной дисперсией могут быть получены введением в их состав ⩾50% по весу одного или нескольких метафосфатов щел.-зем. металлов или же >50% по весу одного или нескольких карбонатов или сульфатов щел. и (или) щел.-зем. металлов, а также, кроме того, окислов или фосфатов Pb. Примерный состав (в вес. %): $Mg(PO_3)_2$ 75, Na_2SO_4 25. $n_D = 1{,}5135$, $\nu = 67{,}3$, $\theta = 0{,}536$, $\Delta\nu = +3{,}7$. С. И.

55376 П. Оптическое стекло (Verre optique) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Франц. пат. 1074685, 7.10.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 1, 22 (франц.)]
Оптическое стекло содержит ⩾20% одного или нескольких метафосфатов щел.-зем. металлов, ⩾9% одного или нескольких окислов элементов второй или третьей группы периодич. системы и (или) нескольких ортофосфатов щел.-зем. металлов. Примерные составы таких стекол (в вес. %): 1) $Mg(PO_3)_2$ 95,2, Li_2CO_3 4,8, n_D 1,5133, ν 68,0; 2) $Mg(PO_3)_2$ 86,2, B_2O_3 12,9, Li_2CO_3 0,9, n_D 1,5223, ν 69,2; 3) $Mg(PO_3)_2$ 28,6, $Sr_2(PO_4)_2$ 28,6, B_2O_3 14,2, BaO 28,6, n_D 1,6033, ν 66,8. С. И.

55377 П. Термоизоляционное стекло. Лаведрин (Verre thermostatique. Lavédrine, m-me, née Lacas E.), Франц. пат. 1086011, 9.02.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 163 (франц.)]
Прозрачные плиты, состоящие из двух стеклянных пластин, разделенных рамкой из другого материала, получаются путем склейки в нагретом состоянии, причем между двумя листами создается вакуум. Такие плиты являются тепловой изоляцией и не запотевают. При склейке в нагретом состоянии расширяющийся воздух, заключенный между двумя пластинами, выходит через отверстие, которое затем заклеивается стеклянной пластинкой. С. И.

55378 П. Способ получения фосфатных стекол, содержащих свинец (Procédé de production de verres à base de phosphates, contenant du plomb.) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.] Франц. пат. № 1085719, 7.02.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 161 (франц.)]
Флинтглас на основе фосфатов Pb плавится в платиновом тигле, с которым он не вступает в р-цию. Не менее половины общего содержания Pb вводится в виде метафосфатов. Примерные составы (в вес. %): 1) метафосфат Pb 87, PbO 13, n_D 1,814, ν 30,6; 2) метафосфат Pb 91, пирофосфат Al 9, n_D 1,740, ν 35. С. И.

55379 П. Фторокисные составы стекла. Пинкус (Fluoroxide glass composition. Pincus Alexis G.) [American Optical Co.]. Пат США 2716069, 23.08.55 (англ.)
Фторокисное стекло имеет атомную ф-лу A_mB_n-(O_xF_{1-x}), в которой A — металлы из группы Na, K, Li, Rb, Ce, Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Pb, Tl, или смесь их; B — атомы из группы Be, Al, Si, P, B, S, N, C, Ti, Zr или смесь их; O — атомы кислорода и F — атомы фтора. Значение $x = 0{,}15$—$0{,}68$; $m = 0{,}03$—$0{,}32$ и $n = 0{,}33$—$0{,}41$. Н. П.

55380 П. Состав стекла для катодных трубок (Compositions vitreuses) [British Thomson-Houston, Ltd. Cie des Lampes]; Франц. пат. 1080439, 9.12.54 [Verres et refract., 1955, 9, № 2, 100—101 (франц.)]

Состав стекла, предназначенного для изготовления катодных трубок, с т-рой отжига ~500°, имеющего сравнительно большую область выработки (в вес. %): кремнезем 62—68, окислы щел. металлов 12—17, окислы 2-валентных металлов 12—18, окись свинца ≤10, борный ангидрид ≤3, глинозем 5. С. И.

55381 П. Многослойное сигнальное стекло (Verre à plusieurs couches, perfectionné, notamment pour signaux.) [Deutsche Spiegelglas.- A.-G. Werk Mitterteich.]. Франц. пат. 1080674, 15.02.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 164 (франц.)]

Лист сигнального стекла представляет собой сочетание из листа опалового стекла, заглушенного полевым шпатом, и основного листа окрашенного стекла. Оба листа сплавляются между собой, благодаря чему слой опалового стекла маскирует окраску основного стекла, которую можно обнаружить только в проходящем свете. Эти стекла представляют большой интерес для сигнализации, так как, будучи освещенными источниками света, они кажутся светящимися, благодаря отражению от задней поверхности листа. С. И.

55382 П. Многослойное остекление (Vitrage) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques]. Франц. пат. 1041172, 21.10.53 [Verres et réfract., 1954, 8, № 2, 93 (франц.)]

Остекление состоит из трех листов стекла, наложенных друг на друга и приклеенных по краям тонким слоем клеящего в-ва (полиэтилен), общая толщина этих листов соответствует боковым пазам обычной оконной рамы. Каждый из трех листов имеет одинаковую толщину порядка 1,5—2 *мм*. На средний лист наклеивают с двух сторон по его периметру ленту полиэтилена шириной ~16 *мм*, толщиной ~0,2 *мм*. Затем набирают пакеты из листов, расположенных в следующем порядке: чистый лист, лист с полиэтиленовой наклейкой, два чистых листа, лист с полиэтиленовой наклейкой, два чистых листа и т. д. Пакет помещают в печь под давл. ~1 *кг/дм²*, медленно повышают т-ру до 150°, затем медленно охлаждают до 60°, после чего снимают давление, отделяют друг от друга склеенные между собой трехслойные стекла. Потеря тепла через такое трехслойное стекло соответствует потерям при двойном остеклении с воздушной прослойкой >1 *см*, но трехслойное стекло не требует вторых рам. С. И.

55383 П. Изготовление автомобильных предохранительных выпуклых стекол. Ругг, Вёрле (Procédé de fabrication de pare-brise bombés. Rugg Ormund E., Woehrle Robert, L.), Ford. Франц. пат. 1081370, 21.12.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 104 (франц.)]

Два или несколько зеркальных стекол накладываются друг на друга, помещаются на матрицу и переносятся в спец. печь. Стекла скреплены между собой по краям зажимами из дуралюмина, имеющими форму буквы L и служащими для уменьшения натяжений между стеклами. С их помощью стеклянный брак в печах снизился с 12 до 4%. С. Я.

55384 П. Получение имитированных витражей. Моронар (Procédé et produits sur plaques de verre pour imitation de vitraux. Mauronard G. E. R.). Франц. пат. 1069798, 13.07.54 [Verres et réfract., 1954, 8, № 6, 327—328 (франц.)]

На поверхность стеклянного листа наносят по заранее намеченному рисунку различные окрашенные слои пасты, подвергающейся последующей термич. обработке. Паста имеет следующий состав (в %): тонкоизмельченного стеклянного порошка 40—60, наждачного порошка 3—7, свинцового порошка 12—17, силиката калия 25—35. Эти краски приготовляются посредством прозрачных глицерофталатов. Для защиты витражей от выветривания или старения стекла покрывают бесцветной прозрачной пленкой из глицерофталата при помощи пистолета-распылителя. Таким способом можно также изготовлять имитацию кафедральных, промышленных или рекламных стекол. С. И.

55385 П. Прозрачный материал (Matériau transparent) [Office National d'études et de recherches aéronautiques]. Франц. пат. 1045927, 2.12.53 [Verres et réfract., 1954, 8, № 3, 137 (франц.)]

Прозрачный материал представляет собой сочетание из листа стекла и листа плексигласа, склеенных слоем пластифицированного прозрачного в-ва, не полимеризующегося или полимеризация которого заканчивается при нормальных условиях эксплуатации. Промежуточный слой может состоять из поливиниловых эфиров, к которым добавляется в качестве пластификатора бутилфталат. Такие склеенные листы применяются для передних стекол автомобиля, иллюминаторов, в блиндажах для защиты от пуль и снарядов. Этот материал сохраняет свои свойства при −50 и +50°. С. И.

55386 П. Стеклянные борта для дорог и процесс их изготовления. Буден (Bordures de routes en verre et leur procédé de fabrication. Boudin L. F.). Франц. пат. 1088852, 11.03.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 4, 207 (франц.)]

Стеклянные борта (СБ), предназначенные подобно бортам из песчаника или гранита для поперечного упрочнения шоссе, обладают способностью освещать и обозначать дорогу при отражении от них света автомобильных фар ночью или во время тумана. СБ состоят из стеклянной оболочки (отожженной или закаленной, армированной металлич. сеткой или без арматуры), которая может быть забетонирована изнутри. В части, выдающейся над шоссе, СБ имеют призматич. или волнистые выступы, получаемые путем непрерывной отливки или вальцеванием. С. И.

55387 П. Способ впайки деталей из стекла или из аналогичных материалов в колбы ламп накаливания или в разрядную трубку. (Procédé de soudure d'éléments en verre ou en matière similaire d'une ampoule de lampe à incandescence ou d'un tube à décharge) [«Watt» Glühlampen- und Elektrizitäts A.-G.]. Франц. пат. 1067523, 16.05.54 [Verres et réfract., 1954, 8, № 6, 321 (франц.)]

Изобретение относится преимущественно к лампам, колбы которых имеют на внутренней поверхности покрытие, дающее рассеянный или окрашенный свет. Для впайки применяют легкоплавкий материал, хорошо соединяющийся как с покрытием, так и со спаиваемыми деталями, напр. боросиликаты с повышенным содержанием PbO. Для кальциевых стекол рекомендуется следующий состав (в %): Pb_3O_4 70, SiO_2 10, B_2O_3 20; шихта тщательно измельчается в присутствии спирта в шаровой мельнице, затем смесь наносится кисточкой. С. И.

55388 П. Усовершенствование приспособлений для заделывания отверстий в двойных стеклах. Невинс (Perfectionnements aux dispositifs d'obturation poreux pour vitrages doubles. Nevins Donald L.) [Pittsburgh Plate Glass Co]. Франц. пат. 1080070, 6.12.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 100 (франц.)]

Приспособление, предназначенное для заделывания отверстия в одном из листов двойного остекления, служит для продувания сухого воздуха в пространство между склеенными листами. Во избежание проникновения влаги в отверстие вставляется тонкая металлич. втулка, плотно прилегающая к краям отверстия. Эта втулка замазывается или закрывается завинчивающейся металлич. пробкой. С. И.

55389 П. Усовершенствование производства прозрачных электропроводных изделий (Perfectionnements

relatifs à la production d'un article transparent conducteur de l'électricité) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Франц. пат. 1090249, 29.03.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 4, 213 (франц.)]

Патентуется способ изготовления электропроводных изделий из стекла, полностью свободных от вуали, заключающийся в нанесении на поверхность стекла прозрачного электропроводного покрытия, состоящего из окиси металла. Состав основного стекла (в вес. %): Na_2O и(или K_2O) 10—35, CaO и(или) MgO 5—25 (содержание CaO не ниже 5%), SiO_2 50—75, Al_2O_3 0—20. Стекло нагревается до т-ры, превышающей 260°, но ниже т-ры дилатометрич. размягчения, после чего оно приводится в контакт с кремнефтористоводородной к-той, а затем с подвергающейся разложению солью Sn (напр., хлористое олово), Cd или In, при 260—677°. Я. Л.

55390 П. Предохранение матовой поверхности стекла от загрязнения (Perfectionnements apportés au traitement ultérieur des surfaces du verre mat ou dépoli) [Deutsche Libbey-Owens-Gesellschaft für Maschinelle Glas-Herstellung Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1042128, 29.10.53

Предлагается способ предохранения поверхности стекла от загрязнений при его матировании пескоструйной обработкой. Для этого заливают испещренную поверхность стекла р-ром натуральных или синтетич. прозрачных смол. После испарения р-рителя углубления оказываются заполненными и не загрязняются. Эти смолы не должны растворяться в воде и не должны удаляться при промывке стекла. Р-р наносится пистолетом-распылителем или кистью. По своей светопропускаемости получаемое таким способом матированное стекло сходно со стеклом, обработанным к-той. С. И.

55391 П. Составы стекол и стекло для спаивания с металлом (Glass compositions and glass to metal seals) [The General Electric Co. Ltd.]. Австрал. пат. 162555, 5.05.55

Стекло, пригодное для непосредственного спаивания с металлом или спец. сплавом, имеет состав (в %): SiO_2 64—68, Al_2O_3 3,5—6, B_2O_3 12—16,5 Na_2O 3—5, K_2O 3—5, CaO 0—1,5, ZnO 0—2,5, BaO 2,5—3,5, PbO 0—7, F 0,2—2. Общее содержание щел. окислов ($Na_2O + K_2O$) в пределах 6—8% и общее содержание двувалентных окислов 4—8%. С. Т.

55392 П. Кварцевые колбы для газосветных ламп (Enveloppe en verre quartzeux pour émetteurs de radiations à décharge en atmosphère gazeuse [Heraeus Quarzschmelze G. m. b. H.]. Франц. пат. 1081324, 17.12.54 [Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 104 (франц.)]

Применение свободного от пузырей кварцевого стекла для изготовления газосветных ламп (напр., с парами ртути) имеет целью избежать или по крайней мере уменьшить «старение», которое со временем уменьшает прозрачность к УФ- и видимым лучам. Чтобы получить такое стекло без пузырей, можно расплавить горный хрусталь в атмосфере водорода или гелия, затем обработать его под вакуумом при повышенной т-ре. После этого в стекле остаются в очень небольшом кол-ве пузырьки, преимущественно диам. ~0,5 *мм*. С. И.

55393 П. Керамический диэлектрик (Isolateur céramique) [Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1078332, 17.11.54 [Ind céram., 1955, № 461, d4 (франц.)]

Керамический диэлектрик состоит из фриттованной смеси одного или нескольких титанатов $2CaO \cdot TiO_2$, $3CaO \cdot 2TiO_2$, $2SrO \cdot TiO_2$, и $3SrO \cdot 2TiO_2$, добавки 3—50% одного или нескольких титанатов $ZnO \cdot TiO_2$, $2ZnO \cdot TiO_2$, $CdO \cdot TiO_2$ и $2CdO \cdot TiO_2$, а также до 10% плавня (напр., глины). С. Т.

55394 П. Метод изготовления необожженных керамикоподобных окрашенных изделий. Мельдау (Verfahren zur Herstellung von nichtgebrannten, keramikähnlichen, bunten Formkörpern. Meldau Robert) Пат. ФРГ 919264, 18.10.54 [Keram. Z., 1955, 7, № 8, 402 (нем.)]

Изготовленные по патентуемому методу разнообразные изделия подобны по твердости и внешнему виду, особенно по своему блеску, керамическим изделиям. Однако они состоят преимущественно из кирпичного порошка, изготовляются без обжига и без больших затрат тепла, которое необходимо для удаления влаги из основной массы и упрочнения связки. В качестве связки используются продукты неполной конденсации, так, напр., продукт взаимодействия казеина с формальдегидом, способный полностью конденсироваться при нагревании до невысоких т-р. Изделия изготовляются из шликера, имеют сильно блестящую и равномерно окрашенную поверхность, примерно как у терракота или Terra-Sigillata. В изломе они имеют плотный черепок с раковистыми ребрами, обладающий значительной твердостью наряду со сниженной эластичностью. Их устойчивость против переменного влияния к-т и оснований соответственно меньше таковой в-в на чистом искусств. конденсате. Г. М.

55395 П. Способ приготовления керамических масс. Фридрих, Дучке (Verfahren zur Herstellung keramischer Massen. Friedrich Berthold, Dutschke Herbert). Пат. ГДР 5391, 15.09.54

Патентуется способ приготовления керамич. изделий из пластичных керамич. (глин, каолин) и непластич. (отходов шамота, кварцевого песка, полевого шпата, шлака) материалов. Особенностью способа является применение в составе пластичных материалов отработанных отбеливающих глин. Приводится примерный состав массы (в вес. ч.): пластичные сырые материалы 9, отходы шамота 50, шлак (3—5 *мм*) 10, отработанная отбеливающая глина 31. С. Т.

55396 П. Метод изготовления пористых неметаллических спекшихся масс. Нельдель (Verfahren zum Herstellen von porösen nichtmetallischen Sintermassen. Neldel Hans), [Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke A. G. TEKADE]. Пат. ФРГ 933659, 13.10.55

Патентуется метод изготовления неметаллич. спекшихся масс с заданной пористостью и способ нанесения слоя массы на металлич. основу. Метод применяется для изготовления высоковольтных подогревателей катодов косвенного накала. Подогревательный элемент представляет собой нить накаливания *w*, которая должна быть покрыта изолирующим слоем. На нить сначала наносят слой порошкообразного Mo. Порошок Mo вводят также в массу изолирующего слоя, которая в основном состоит из алунда (Al_2O_3). После обжига массы вместе с нитью изделие погружают в к-ту, где Mo растворяется; при этом между изоляцией и нитью образуется промежуток, а в массе — заданное кол-во пор. С. Г.

55397 П. Метод покрытия металлом неметаллических изделий. Венк (Verfahren zum Überziehen nichtmetallischer Körper mit Metall. Wenk Paul) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 906677, 22.08.55

Для металлизации изделий из керамики или стекла патентуется метод нанесения покрытий с помощью звуковой или ультразвуковой энергии (РЖ. Хим., 1956, 17713). Перед покрытием металлом изделия из стекла нагревают. Металлич. покрытие наносится на керамич. или стеклянное изделие в жидком виде, причем оно подвергается воздействию звуковых или ультразвуковых колебаний. Г. М.

55398 П. Медные покрытия для керамики (Copper coating for ceramics) [Erie Resistor Corp.]. Австрал. пат. 158831, 30.09.54

Способ нанесения проводящих покрытий из неокисленной Cu на керамич. диэлектрики (содержащих титанаты и им подобные) заключается в распылении инертного газа с парами ацетилацетоната Cu при т-ре ниже т-ры разложения ацетилацетоната Cu, в нагревании керамич. поверхности при т-ре выше т-ры разложения ацетилацетоната Cu, освобождении керамич. поверхности от адсорбированного кислорода струей очищ. инертного газа над керамич. поверхностью и приведении в соприкосновение смеси инертного газа и парообразного ацетилацетоната Cu с свободной от кислорода керамич. поверхностью. И. М.

55399 П. Метод изготовления покрытий для керамических конденсаторов. К р е й в е н, П а т т о н (Method of producing coated ceramic capacitor. C r a v e n R o b e r t L., P a t t o n W a l t e r V.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2694016, 9.11.54

Изготовление керамич. конденсаторов заключается в применении плавящегося при нагревании состава, содержащего Ag, методом нанесения его на одну сторону керамич. диэлектрика, при этом указанный состав имеет 49—110°, в то время как керамич. диэлектрик имеет т-ру на 9° ниже т-ры плавления Ag. Без подсушивания воздушносухой состав, содержащий Ag, наносится на обратную сторону керамич. диэлектрика. Окончательное покрытие диэлектрика подвергается обжигу. При нормальной т-ре состав Ag не летуч, в твердом состоянии представляет собой тонкодисперсное Ag в связующем в-ве, которое содержит (в вес. %): а) 30—80 материала, плавящегося в интервале 49—110° и относящегося к группе, состоящей из восков, смесей восков или смеси воска с материалом из группы, содержащей пальмитиновую и стеариновую к-ты; в) 14—68 материала из группы, содержащей канифоль или абиетиновую к-ту, эфир канифоли или эфир абиетиновой к-ты, полимеризованной канифоли или полимеризованной абиетиновой к-ты, гидрированной канифоли или гидрированной абиетиновой к-ты, солей металлов канифоли или абиетиновой к-ты; с) 1—10 этилцеллюлозы и д) 0,5—10 органич. материала, содержащего фосфат из группы, состоящей из лецитина и таллового масла, содержащего фосфор. Указанная воздушносухая композиция представляет тонкодисперсное Ag в связующем в-ве, содержащем летучий р-ритель, имеет свойство затвердевать при удалении последнего при сушке. Г. М.

55400 П. Метод изготовления твердых износостойких изделий. Ш п о д и г (Verfahren zur Herstellung von harten verschleißfesten Körpern. S p o d i g H e i n r i c h). Пат. ФРГ 922278, 13.01.55

Метод изготовления очень твердых с высокой износостойкостью изделий, напр., полученных посредством прессования и обжига порошкообразных Al и окиси Fe, взятых в стехиометрич. соотношении и участвующих в р-ции обмена по ф-ле: $2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$, заключается в незначительном добавлении металлов, напр. Mn, Co, Ti, Cu и др., особенно в порошкообразном виде а также добавлении SiO_2 или в-в, содержащих SiO_2, для более сильного уплотнения и упрочнения, добавлении углерода или науглероженных соединений для перевода образующегося Fe в Fe_3C и в связи с этим для дальнейшего улучшения прочности. По патентуемому методу, полученный материал размалывается в порошок, затем прессуется со связкой или без нее и спекается, причем полуфабрикат перед прессованием содержит Fe или металлич. основу, напр. порошок Fe или Cu, посредством которого возможно наваривание или напаивание на дрели держателей резцов и т. п. Г. М.

55401 П. Приспособление для плавки порошкообразных и зернистых материалов. П а п с т (Einrichtung zum Schmelzen poriger oder körniger Stoffe. P a b s t H e r m a n n). Пат. ФРГ 903856, 11.02.54 [Silikattechnik, 1955, 6, № 10, 453 (нем.)]

Способ состоит в применении плавильного агрегата для плавки пористых материалов под уменьшенным давлением с возможностью непрерывной загрузки и плавки материала с получением продукта, лишенного воздушных пузырьков, без необходимости устройства сложных спускных отверстий. Шихта подается через воронку сверху в трубчатую электропечь и, медленно опускаясь, плавится и стекает в ниже расположенную ванну. Воронка соединена с источником вакуума, что позволяет отбирать воздух и выделяющиеся при плавке газы. С. Т.

55402 П. Способ производства плавленых огнеупоров. О н о С и б а т а (熱鎔融耐火物の製法. 尾野勇雄, [柴田豊年), [旭硝子株式會社], Япон. пат. 1083, 19.02.55

Метод получения плавленого огнеупора состава (в %): CaO 25—65, MgO 5—65, SiO_2 10—40, состоит в расплавлении шихты в электропечи. Шихта содержит примерно (в вес. ч.): доломита (Д) 77, кварцита (К) 18 и магнезиального клинкера (МК) 2 или Д 70, К 18, МК 9, борного ангидрида 3, или Д 60, К 6, МК 31, апатита 9 (состав МК (в %): SiO_2 6,94, Al_2O_3 9,84, Fe_2O_3 1,08, CaO 7,34 и MgO 74,77). Расплав при 2000—2100° выливается в формы. SiO_2 вводится для связывания CaO в $2CaO \cdot SiO_2$ и (или) $3CaO \cdot SiO_2$, соединения фосфора, бора или хромистый железняк (0,2—5,0%) — для стабилизации $2CaO \cdot SiO_2$. Полученный огнеупор обладает плотной структурой, $\sigma_{сж} > 3000$ *кг/см²* и огнеупорностью 1920°; под нагрузкой 2 *кг/см²* огнеупор размягчается при т-ре $>1700°$. Может быть использован в цементном, сталеплавильном, хим. произ-вах или в качестве заменителя доломитового или МК. А. Ч.

55403 П. Хромсодержащий огнеупорный материал, его применение и производство. Ф е й (Chromoxydhaltiger feuerfester Stoff, seine Verwendung und Herstellung. F e y R i c h a r d), [Ges. für Elektrometallurgie m. b. H.]. Пат. ФРГ 923955, 24.02.55

Патентуемый огнеупор состоит полностью или главным образом из $CrO \cdot Cr_2O_3$. Материал устойчив при т-рах $>1700°$ в футеровке металлургич. печей. Способ изготовления огнеупора состоит в смешении молотых металлич. Cr или углеродсодержащего феррохрома и хромовой руды (хромистого железняка) с добавками карбида хрома и окислителей (хроматов, нитратов, хлоратов). К смеси добавляются также в кол-ве 1—5% хлориды или карбонаты Na, Mg или Ca. Полученная шихта спекается при т-ре $>1000°$. Спек измельчается и из него формуются на органич. или неорганич. связке изделия или монолитная футеровка, подвергаемые спеканию. А. П.

55404 П. Огнеупорные изделия для поверхностной закалки. М ю л л е р (Feuerfeste Steine für das Oberflächenhärten. M ü l l e r L o r e n z). Пат. ФРГ 926178, 7.04.55

Патентуется способ изготовления огнеупорных пробок, используемых для защиты краев отверстий, углублений и выемок в огнеупорных изделиях при обжиге. Шихта пробок состоит (в %): из просеянного через тонкое сито обожженного кварцевого песка 60, клебзанда 20 и тонкомолотых огнеупорной глины 17 и плавикового шпата 3. Влажность массы 10%; к воде добавляют сульфитный щелок (75 : 25). При обжиге пробки следует пересыпать кварцевым песком. Обожженные пробки можно использовать многократно. А. П.

55405. Метод производства силикатных изделий. Трёмель, Обст (Verfahren zur Herstellung von Silikaerzeugnissen. Trömel Gerhard, Obst Karl-Heinz) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936620, 15.12. 55

К исходной кремнеземистой массе прибавляют Al_2O_3 и фосфорную к-ту в кол-вах, обеспечивающих присутствие в обожженном изделии $\sim 5\%$ ортофосфата Al. Высокая тугоплавкость получаемых изделий связана с тем, что ортофосфат изоморфно входит в решетку всех модификаций SiO_2. Добавки Al_2O_3 и фосфорной к-ты могут производиться в виде Al_2O_3, $Al(OH)_3$, алюмосиликатов типа каолина, H_3PO_4, $(NH_4)_3PO_4$. Наиболее выгодно применять фосфат Al или остаток после извлечения из амблигонита соединений Li. Этот остаток не содержит щел. и щел.-зем. металлов. Для повышения прочности отформованных изделий к исходной массе могут добавляться вяжущие в-ва. Сырьем может служить любой SiO_2-содержащий материал, который предварительным обжигом переведен в кристобалит или тридимит. Л. Х.

55406 П. Строительный элемент из гипса. Браунс (Bauelement aus Gips. Brauns Erwin) [Mannesmann A.-G.]. Пат. ФРГ 925275, 17.03.55

Строительный элемент из гипса отличается тем, что гипс содержит хромовую к-ту или ее соли. Он изготовляется из гипсового теста, к которому (или к воде для затворения теста) добавляется хромовая к-та или ее соли, предпочтительно в кол-вах 0,05—2% по отношению к весу воды затворения. Е. Ш.

55407 П. Водоустойчивая гипсовая композиция и эмульсия для ее получения. Селб (Water-resistant gypsum composition and emulsions for making the same. Selbe Rexford L.) [Unites States Gypsum Co.]. Пат. США 2699414, 11.01.55

Водоустойчивая гипсовая композиция представляет собой затвердевшую массу, связанную кристаллами гипса. Эта масса покрывается нефтяным асфальтом, содержащим в дисперсном состоянии мельчайшие частички парафина, делающие покрытие в значительной степени не смачивающимся водой. Общее кол-во асфальта и парафина $\leqslant 15\%$ (от веса основы). Соотношение асфальта и парафина составляет $\sim 2—10$ ч. на 1 ч. Кроме того, в состав эмульсии входит водонерастворимый обработанный щелочью белок и небольшое кол-во, приблизительно $\sim 0,5$ до 4%, трехзамещенной натриевой соли тринафталиндиметилентрисульфокислоты. Патентуется также водоустойчивая с бумажным покрытием облицовочная сухая штукатурка, имеющая внутренний слой из приведенного состава. Л. М.

55408 П. Метод изготовления вяжущего для кладочных и штукатурных растворов. Шотт (Verfahren zum Herstellen eines Binders für Mauer- und Putzzwecke. Schott Ehrhart) [Portland-Zementwerke Heidelberg A.-G.]. Пат. ФРГ 935898, 1.12.55

Метод изготовления вяжущего из извести и гипса отличается совместным обжигом и помолом известняка и гипсового камня. Возможно применение глинистого или мергелистого известняка. К смеси из известняка и гипсового камня может добавляться глина или другие подобные в-ва. Указанные смеси отжигают при 800—1100°. К обожженному продукту до или после его помола могут добавляться основные доменные шлаки, трасс и другие гидравлич. добавки. Е. Ш.

55409 П. Метод и приспособление для водонасыщения штукатурного гипса или подобных вяжущих при непрерывной обработке, особенно при производстве гипсовой сухой штукатурки. Ремер (Verfahren und Vorrichtung zur Wasserabsättigung von Stuckgips oder ähnlichen Bindemitteln bei fortlaufender Verarbeitung, insbesondere von Wandplatten. Römer August) [Benno Schilde Maschimenbau-A.-G.]. Пат. ФРГ 927735, 16.05.55

Метод отличается тем, что гипс и прочие вяжущие, подлежащие насыщению водой, рассыпаются на поверхности воды увлажнительной ванны, образуемой насыщающим конвейером. Подача воды в увлажнительную ванну производится перед участком засыпки гипса (если смотреть по направлению хода конвейера). Для засыпки гипса применяют вибрационные сита или дозаторы. Мокрый конвейер представляет собой бесконечную транспортерную ленту, верхняя ветвь которой наклонена таким образом, что увлажнительная ванна начинается перед участком засыпки гипса. Угол наклона конвейера можно регулировать на участке засыпки гипса. Регулируется также скорость движения конвейера, напр. для синхронизации со скоростью насыщения засыпанного в ванну гипса. Е. Ш.

55410 П. Способ удаления серы из сырья, содержащего серу и окись кальция (Fremgangsmåde til uddrivning af svovl fra svovl- og kalkholdige ramaterialer) [F. L. Smidth & Co. A/S.]. Дат. пат. 79580, 18.07.55

Способ удаления S из сырья, содержащего S и CaO, при обжиге его на цемент или известь отличается тем, что восстановитель, напр. коксовую пыль для восстановления $CaSO_4$, добавляют к обжигаемому сырью после разложения содержащихся в нем карбонатов; при обжиге во вращающейся печи восстановитель вводят в зону, в которой карбонаты уже разложены, напр. коксовую пыль вдувают через разгрузочный конец печи или же вводят в смеси с топливом для обжига. Преимущество предложенного способа состоит в том, что восстановитель не затрачивают на восстановление CO_2 в CO. К. Г.

55411 П. Способ обработки изделий на основе цемента и извести (Menetelmä esineiden käsittelemiseksi, jotka ovat valmistetut käyttämällä sementtiä, kalkkia ja/ai sentapaisia sideaineita) [Ocrietfabriek N. V.]. Фин. пат. 27504, 10.02.55

Патентуется способ обработки четырехфтористым кремнием изделий, приготовленных на цементе или извести. М. Т.

55412 П. Цемент, связанный с массами из легкого заполнителя. Вильсон (Cement bound lightweight aggregate masses. Willson Corwin D.). Пат. США 2703289, 1.03.55

Патентуется состав атмосферостойкого бетона с об. весом в сухом состоянии до 1600 *кг/м*³ и прочностью на сжатие 60—215 *кг/м*² из легкого заполнителя с открытыми поверхностными порами, с использованием в качестве вяжущего смеси, содержащей цемента 315—430 *кг/м*³ и 1—60 ч. глины на каждые 200—300 ч. цемента. П. З.

55413 П. Применение специально обработанных деревянных элементов или форм для изготовления литых бетонных изделий. Санфорд (Verwendung von überzogenen Holzteilen oder-formen beim Gießen von Beton. Sanford Charles Emmet) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 924678, 7.03.55

Предлагается покрытие деревянных элементов или форм, предназначенных для изготовления литых бетонных изделий, силоксанами, имеющими структурное строение согласно общей ф-ле: $R_nSiO_{(4-n)/2}$, где n имеет среднее значение 1,0—2,2, а R является алкиловым остатком с числом атомов <5, моноцикличным ариловым остатком или атомом водорода, причем $\leqslant 55\%$ остатка R могут быть атомами водорода. Е. Ш.

55414 П. Добавка, ускоряющая схватывание и твердение строительных растворов (Tilsaetningsstof til fremskyndelse af afbindings-og haerdningsprocesserne

i mørtelblandinger) [Firmaet Christiani & Nielsen] Дат. пат. 79513, 4.07.55

Добавка, ускоряющая схватывание и твердение строительных р-ров, приготовленных на портланд-цементе или другом аналогичном вяжущем, отличается тем, что она содержит хлорную известь и одно или несколько вспомогательных в-в — сульфаты и (или) хлориды NH_4, Fe, Mn, Ni, Co. К. Г.

55415 П. Способ очистки асбеста от талька. Решенедер (Sätt att befria asbest från talk. Reschenеder K.) [Eternit-Werke Ludwig Hatschek]. Швед. пат. 151524, 20.09.55

Способ очистки асбеста от талька отличается тем, что асбест, содержащий тальк, обрабатывают колл. р-рами поверхностно-активных в-в. Г. К.

55416 П. Обработка горных пород для дорожного строительства. Лехлер (Behandlung von Gestein zum Straßenbau. Lechler Paul). Пат. ФРГ 936254, 7.12.55

Способ покрытия каменных пород, применяемых для дорожного строительства, гидрофобной пленкой битуминозного вяжущего отличается тем, что каменные породы смешиваются при обычных т-рах с порошкообразными битуминозными в-вами, а также с порошкообразными минералами, содержащими >60% окиси или гидроокиси кальция, и с масляными эмульсиями и (или) другими в-вами, растворяющими порошкообразные битуминозные в-ва. Каменные породы можно вначале смешивать с жидкими, а затем с твердыми компонентами. Е. Ш.

55417 П. Метод изготовления бетонных камней из тяжелого бетона. Каммюллер, Вейрих (Verfahren zur Herstellung von Betonsteinen aus Schwerbeton sowie danach hergestellte Betonsteine. Kammüller Karl, Weirich Klaus). Пат. ФРГ, 912790, 6.06.55

Метод изготовления бетонных камней из тяжелого бетона отличается тем, что смесь высокомарочного цемента и сухой тонкомолотой кремнеземистой добавки затворяется водой и из полученной массы прессуются камни, которые после комбинированного воздушного и влажностного твердения подвергаются автоклавной обработке. Цемент и кремнеземистая добавка смешиваются предварительно всухую в соотношении 1 : 0,5 до 1 : 3. К этой смеси в некоторых случаях добавляют кремнеземистый крупнозернистый (фракция 1—5 *мм*) остроугольный заполнитель в соотношении сухой смеси к заполнителю до 1 : 3, после чего вся смесь перемешивается заново. Все эти смеси смешиваются с водой в принудительном смесителе, напр., в противоточной бетономешалке. Из готовой массы при давл. 400 *кг/см²* прессуют камни любой величины и формы, используя для прессования ленточный пресс или пресс с поворотным столом. Уплотнение изделий при прессовании в некоторых случаях сопровождается вибрированием. Сформованные изделия выдерживают вначале 4—5 час. на воздухе, а затем 6—8 час. в воде, после чего они в течение 9—11 час. выдерживаются в автоклаве под давл. насыщ. пара 9—15 *ати*. Е. Ш.

55418 П. Изготовление пропаренного пенобетона. Хиршбольд (Herstellung von dampfgehärtetem Schaumbeton) [Frieda Hirschboldych., del. Wittner]. Пат. ФРГ 935714, 24.11.55

Способ изготовления пенобетона смешением затворенных водой тонкоизмельченных в-в, содержащих кремневую к-ту (песок), золу-унос с искусственно изготовленной пеной и последующим добавлением вяжущего (цемент, известь), отличается тем, что при увеличении т-ры смеси увеличивается кол-во воды и соответственно уменьшается кол-во пенообразователя. При работе в зимнее время с мерзлым песком, когда т-ра смеси низка, кол-во воды уменьшается и соответственно увеличивается кол-во пенообразователя. С. К.

55419 П. Бетонная смесь. Дадлер (Concrete mix. Dudler J.). Австрал. пат. 164921, 15.09.55

Бетонная смесь состоит из портландцемента или другого вида цемента (глиноземистого, романцемента), песка, минер. заполнителя, предпочтительно гравия, и асбеста в кол-ве от 1 до 20% от веса цемента. П. З.

См. также: Силикаты 53741, 53742, 53752, 53856, 53854, 54127, 54252, 56820, 57014. Стекло 53480, 53828. Керамика: строительная 57066; электрокерамика и фарфор 53785, 53799, 53812, 53814, 53885, 53893, 53894, 57007; огнеупоры 53886, 53901, 57065. Вяжущие материалы 57054

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

55420. Применение термодинамических диаграмм при производстве кислорода. Дэскэлеску (Utilizarea diagramelor termodinamice in studiul producerii oxigenului industrial. Dascălescu A.), Rev. chim., 1956, **7**, № 1, 11—30 (рум.; рез. русс., нем.)

Кратко рассмотрены свойства воздуха при низких т-рах, используемые при проектировании промышленных установок для получения кислорода. Описаны термодинамич. диаграммы и приведены примеры их практич. применения. В. Ж.

55421. Способы проверки заполнения баллонов кислородом и ацетиленом. Велан (Comment peut-on contrôler à la réception le contenu des bouteilles d'oxygène et d'acétylène. Vailhen Georges), Rev. métrol. prat. et légale, 1955, **33**, № 7, 327—332 (франц.)

Рассмотрены способы проверки заполнения баллонов кислородом и ацетиленом при получении их потребителями. Приведены данные об изменении давления в баллонах в зависимости от т-ры окружающей среды. Ю. П.

55422. Способы проверки заполнения баллонов кислородом и ацетиленом. Гузиль (Contrôle à la réception des bouteilles d'oxygène et d'acétylène. Gousil Jean), Rev. métrol. prat. et légale, 1955, **33**, № 7, 333—335 (франц.)

В соответствии с рекомендациями, сделанными в работе Велана, составлена форма записи результатов проверки заполнения стальных баллонов кислородом и ацетиленом по измеренным давлению и весу. Указаны требования, предъявляемые к измерительным приборам (манометрам, весам), а также методы произ-ва измерений. Ю. П

55423 П. Получение обогащенного воздуха с использованием эффекта Ранка. Толлерт (Verfahren zur Trennung von Gasgemischen, vorzugsweise von Luft zur Erzeugung von sauerstoffange — reicherter Luft durch Anwendung des Ranque — Effektes im Wirbelrohr. Tollert Hans). Пат. ФРГ 934763, 3.11.55

При расширении сжатого до 6 *ати* воздуха, имеющего начальную т-ру 20°, в вихревой трубе, описанной ранее (Hilsch R,, Zeit. Naturforschung, 1946, № 1, 208), при определенном соотношении размеров ее элементов удается получить два потока, один из которых имеет на выходе т-ру —12° и содержит 21,5 мол. % O_2, а другой — т-ру 58° и содержит 19,6 мол. % O_2. Применяя несколько последовательно включенных вихревых труб (см. рис.), можно существенно обогатить воздух кислородом. Атмосферный воздух засасывается по линии *g* и сжимается компрессором L_1, откуда направляется в трубу *1*; поток горячего газа из *1* проходит

теплообменник K и выводится по линии i, а поток холодного газа, обогащенного O_2, сжимается в компрессоре L_2 и поступает в трубу *2*. Поток горячего газа из *2* присоединяется к атмосферному воздуху, засасываемому компрессором L_1, а поток холодного газа с повысившимся содержанием O_2 поступает в компрессор L_3, где сжимается, а затем вновь расширяется в трубе *3*. Холодный обогащенный кислородом газовый поток выводится из *3* через теплообменник K по линии h, а горячий поток из *3* возвращается в L_2. Степень обогащения кислородом возрастает с увеличением числа последовательно включенных вихревых труб. Ю. П.

См. также: 53857

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

55424. **О некоторых новых химических и физико-химических методах исследования воды. Янкович** (O nekim novijim hemiskim i fizikohemiskim metodama u vodovodnoj praksi. Jankovic Stevan), Tehnika, 1955, **10**, № 4, 561—563 (серб.; рез. нем.)

Описаны методы определения: Cl_2— амперометрич., Ca^{2+} и Mg^{2+} — комплексометрич., Fe^{2+}— колориметрич. (с *о*-фенантролином) и др. А. С.

55425. **Влияние бактериальной флоры на потребление кислорода. Тидуэлл, Соррелс** (Effect of bacterial flora on deoxygenation. Tidwell William L., Sorrels J. H.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 2, 166—171 (англ.)

Величина БПК зависит не только от конц-ии органич. примесей в сточной воде (СВ), но также от вида и кол-ва микроорганизмов, способных окислять эти примеси. С целью повышения воспроизводимости БПК предложено стерилизовать СВ, заражая ее перед анализом введением 1 *мл* нестерильной СВ, предварительно освобожденной фильтрованием от *Protozoa* и обогащенной бактериями путем 24-часовой инкубации при 20° (РЖХим, 1953, 3701). При проверке описанного метода расхождение показателя $БПК_2$ в 3 параллельных пробах СВ составляло 2,2% против 4,3 и 5,7% соответственно для $БПК_2$ и $БПК_5$, найденных стандартным методом. Предполагается, что улучшение воспроизводимости БПК происходит вследствие устранения бактериальных антагонистов (*Protozoa*) и уменьшения видового разнообразия бактерий после стерилизации и последующего заражения СВ. М. Г.

55426. **Походная лаборатория для санитарно-бактериологического анализа питьевой воды. Лагита** (Súprava na hygienickú kontrolu pitnej vody v teréne. Lahita I.), Lekár. obzor, 1955, **4**, № 7, 390—396 (словац.; рез. русс., нем.)

55427. **Бактериологическое исследование вод и истолкование полученных данных. Стюарт** (Bacteriological examinations of water and their interpretation. Stuart R. D.), Municip. Utilities Mag., 1954, **92**, № 2, 26, 40, 42, 44, 45 (англ.)

55428. **Применение микроскопа при исследовании воды и сточных вод в текстильной промышленности. Рёймут** (Mikroskopische Beiträge zur Gebrauchs- und Abwasserfrage. Reumuth H.), Z. ges. Textilind, 1954, **56**, № 1, 15—25 (нем.)

55429. **Новый метод оценки данных биологического анализа. Бек** (Suggested method for reporting biotic data. Beck William M., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 10, 1193—1197 (англ.)

Предлагается числовая оценка качества воды водоемов по характеру и кол-ву населяющих ее организмов. Метод основан на составленной автором классификации макроскопич. беспозвоночных (водн. насекомые, ракообразные, моллюски, черви), населяющих водоемы Флориды. К I классу относятся организмы, неприспособленные жить в воде, содержащей заметное кол-во органич. примесей, ко II — организмы, которые выносят умеренное кол-во органич. примесей. Если соответственно через n_1 и n_2 обозначить число видов организмов I и II классов, населяющих данный водоем, то «биологич. индекс» (БИ) выразится ф-лой $2n_1 + n_2$. Величина БИ для обследованных водоемов Флориды лежит в интервале 0—40. Сопоставляя данные хим. и бактериологич. анализов, автор нашел, что чистые водоемы Флориды имеют БИ $\geqslant 10$, сильно загрязненные — нуль, умеренно загрязненные 1—6. Предложенная характеристика учитывает только органич. примеси воды. Н. В.

55430. **Экспериментальные исследования к вопросу о нормировании хлорбензола в общественных водоемах. Обухов П. Ф.,** Гигиена и санитария, 1955, № 7, 7—10

Хлорбензол стабилен в воде, его способность к хим. и биохим. окислению очень низка. При конц-ии его в воде от 0,1 до 50 *мг/л* кол-во растворенного кислорода не меняется. В конц-ии до 50 *мг/л* он не оказывает резкого влияния на развитие микрофлоры. Присутствие хлорбензола не снижает бактерицидного эффекта хлорирования. Опыты на теплокровных животных (морских свинках, кроликах) показали, что у животных, получавших ежедневно в течение года по 1 *мг* на 1 *кг* веса, оказались значительные патологич. изменения внутренних органов; у животных, которые получали по 0,1 *мг/кг*, изменения были слабо выражены, главным образом в печени и почках. Доза в 0,1 *мг/кг* близка к пороговой токсич. дозе; для человека эта доза соответствует примерно конц-ии 2 *мг/л*. Предельно допустимой конц-ией хлорбензола в воде можно считать конц-ию 1 *мг/л*. С. С.

55431. **Санитарно-гигиеническая характеристика реки Нарев. Цабейшек, Козёровский, Маляновский, Влодек** (Charakterystyka sanitarno-higieniczna rzeki Narwi. Cabejszek I., Koziorowski B., Malanowski Z., Włodek St.), Gaz, woda, techn. sanit., 1954, **28**, № 2, 51—58 (польск.)

55432. **Санитарное состояние и качество воды реки Волги на участке водохранилища по Горьковской области. Шнейдерман З. М.,** Информ.-метод. материалы Гос. н.-и. санит. ин-та, 1954, № 1—2, 41—48

55433. **О влиянии сточных вод Каменского целлюлозно-бумажного комбината на р. Осугу. Следников А. А.,** Уч. зап. Тамбовск. пед. ин-та, № 5, 1954, 82—93

55434. **Характеристика синтетических детергентов и их влияние на процесс очистки воды и сточных вод.—** (Characteristics and effects of synthetic detergents.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1954, **46**, № 8, 751—774 (англ.)

55435. **Использование травильных растворов при обработке воды. Гетраст** (Utilization of waste pickling acid in potable water treatment. Gett-

r u s t J. S.), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 8, 757—762 (англ.)

На водопроводной станции в Акроне для коагуляции воды применялись отработанные травильные р-ры, содержащие ~0,5 *кг/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1—2% свободных к-т (уд. в. 1,19). Травильные р-ры предварительно подвергались хлорированию (~1 *кг* Cl_2 на 7,2 *кг* $FeSO_4$) с целью получения $Fe(SO_4)Cl$. Коагуляция проводилась дозами: $Fe(SO_4)Cl$ 11,99 *мг/л* и $Al_2(SO_4)_3$ 20,54 *мг/л*; оба коагулятора вводились одновременно. К воде после отстаивания добавлялась известь в кол-вах, потребных для создания щелочности 2—3 *мг/л*; pH обработанной воды поддерживался равным 8,2. Л. М.

55436. **Конструкции осветлителей и умягчителей воды. К е й л и с** (Design of water clarifiers and softeners. C a l i s e V. J.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 9, 342—348 (англ.)

Приведены описания нескольких построенных установок, работающих по принципу контактного осветления воды, и их эксплуатационные показатели. После осветлителя вода содержит грубодисперсные примеси в конц-ии 2—8 *мг/л* (при скорости подъема 3,7—6,2 *м/час*). Указывается на целесообразность уменьшения расчетных скоростей по сравнению с допустимыми с целью создания запаса производительности установки на случай ее возможной перегрузки. Г. К.

55437. **Работа фильтров системы АКХ на Днепровской водопроводной станции. Л и т в и н о в Н.**, Жил.-коммун. х-во, 1955, № 5, 21—22

Двухлетний опыт эксплуатации фильтров, переоборудованных по системе Академии коммунального хозяйства, показал, что их производительность в 1,7—1,8 раза больше, чем скорых фильтров такого же размера, при одинаковом качестве очищ. воды. Рекомендуется дренажные трубы выполнять из винипласта. Г. К.

55438. **Сравнительные данные по очистке воды речного водопровода на скором фильтре и фильтре АКХ. Ч е р н о в а Е. В.**, Информ.-метод. материалы Гос. н.-и. санит. ин-та, 1955, № 2, 38—41

Двухлетние наблюдения за работой фильтров, переоборудованных по системе АКХ, проведенные на Уфимском водопроводе показали, что при одинаковом качестве очищ. воды продолжительность фильтроцикла фильтров системы АКХ больше, чем у скорых фильтров (соответственно у АКХ 72—101 час, у скорых 48—54 час.) Г. К.

55439. **Рекомендуемые способы применения хлора на станциях водоподготовки и очистки сточных вод.**— (Recommended procedures in use of chlorine in water and sewage plants.), Municip. Utilities Mag., 1954, **92**, № 3, 36—38, 56, 58, 60, 62, 64—69 (англ.)

55440. **Химическое действие озона при озонировании воды. Г а д, К о л у м б у с** (Chemische Auswirkungen der Wasserozonisierung. G a d G., C o l u m b u s C.), Gesundh.-Ingr, 1955, **76**, № 17—18, 268—269 (нем.)

На NH_3 озон не действует ни в щел., ни в нейтр., ни в кислом р-ре; NO_2^- окисляется в NO_3^- быстро и количественно как в кислой, так и в щел. средах. При окислении HS^- выделения S не происходит. HS^- количественно переходит в SO_4^{2-}; SO_3^{2-} также окисляется в SO_4^{2-}. Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} быстро, даже в сильнокислой среде; это относится и к Fe^{2+}, содержащемуся в гуминовых водах; р-ция может быть использована для колориметрич. определения Fe посредством KSCN. Mn^{2+} окисляется в MnO_2 в кислой, нейтр. и щел. средах. Эта р-ция может быть использована для отделения Mn и для его иодометрич. определения. Гуминовые к-ты окисляются в большей или меньшей степени, наиболее полно в щел. среде. Н. С.

55441. **Дегазация воды в вакууме с целью устранения ее запаха и привкуса. Ш и л л е р** (Vacuum degasification of water for taste and odor control. S c h i l l e r B e r n a r d), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 2, 124—128 (англ.)

Предназначаемая для целей водоснабжения вода одной из скважин около Лос-Анжелоса содержит 6*мг/л* H_2S и CH_4 (выделяющийся из воды в кол-ве 5% от ее объема). Для удаления H_2S были испробованы следующие методы: аэрирование (А), А с последующим хлорированием (Х), Х с последующим А, А при понижении pH, А при повышенном давлении, обработка ClO_2 и гексаметафосфатом, фильтрование через железные и угольные фильтры. Ни один из этих методов не дал полностью удовлетворительных результатов. Окислительные процессы вызывают образование колл. S. Железные фильтры зажелезняют воду. Работе угольных фильтров препятствует наличие CH_4, выделяющегося на поверхности угля и закупоривающего фильтр. Проблема была разрешена путем дегазации воды под вакуумом (остаточное давл. 400—660 *мм* рт. ст.). Дегазатор представлял собой трубу высотой 3—4 *м* с щебенчатой загрузкой, в которой падение воды происходило с высоты 1,8—2,8 *м*, скорость протока воды изменялась в пределах 40—400 *л/м²* в мин., pH поддерживался в пределах 6,0—7,9. Полнота удаления H_2S возрастает с уменьшением скорости протока воды, с понижением остаточного давления и с понижением pH. Выходящая из дегазатора вода никогда не содержала колл. S. Если в дегазаторе снизить конц-ию H_2S до 0,5 *мг/л*, то остающийся H_2S может быть доокислен Cl_2 или сорбирован на угольном фильтре. С. С.

55442. **Работа установки совместного Н-ОН-ионирования воды. С к о л д, У и л к с** (Monobed operation with a problem water. S k o l d R. V., W i l k e s J. F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 1, 90—96 (англ.)

Для снабжения большой лаборатории обессоленной водой была сооружена установка совместного Н—ОН-ионирования. Первоначально исходная вода, имеющая жесткость ~5,0, щелочность ~7,8 *мг-экв/л* и SiO_2 ~20*мг/л*, подавалась непосредственно из водопровода на Н—ОН-ионитный фильтр; позже Н-катионитный фильтр и удалитель CO_2 были включены перед Н—ОН-ионитным фильтром. За 4 года эксплуатации установки 2 раза производили замену анионита из-за ухудшения его технологич. свойств вследствие наличия органич. примесей в исходной воде. Сначала смолу марки IRA-410 заменили более сильноосновной IRA-400, затем последнюю заменили на IRA-401, являющуюся крупнопористым аналогом IRA-400. После того, как попытки удаления органич. в-в, задержанных анионитом, обработкой смесью р-ров NaCl (10%), NaOCl (0,5%) и NaOH (1,0%), оказались неудачными, стали применять хлорирование исходной воды, поддерживая конц-ию остаточного Cl_2~0,5 *мг/л*. В среднем уд. сопротивление обессоленной воды $6 \cdot 10^6$—$8 \cdot 10^6$ *ом/см*. Стоимость получения воды путем совместного Н—ОН-ионирования в 8—10 раз меньше стоимости обычной дистилляции. О. М.

55443. **Современные направления в проектировании установок для обработки воды. Х у а с о н, О л т м а н** (Current trends in treatment plant design. H o w s o n L o u i s R., A u l t m a n W i l l i a m W.), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 8, 731—737, 738—739 (англ.)

В настоящее время уделяется все большее внимание качеству водопроводной воды (В), в особенности ее жесткости и вкусу. Большинство установок оборудо-

вано смесителями для улучшения коагуляции, время пребывания В в которых 30—60 мин. Основным типом отстойников являются прямоугольные со временем отстоя 3—5 час. и расходом В$\leqslant$10 *м³/час* на 1 *м* переливной стенки. Удаление шлама на крупных установках механизировано. Все шире распространяются осветлители, работающие по принципу фильтрования через взвешенный слой; время пребывания в них В 1—2 часа, скорость $\leqslant$2,5 *м/час*. Скорость фильтрования на песчаных фильтрах принимается 5 *м/час*, при хорошей предварительной подготовке В она может быть повышена до 12,5 *м/час*. Применяется песок с эффективным диаметром зерен 0,45—0,55 *мм* и неоднородностью 1,3—1,7, промывка должна обеспечивать 50% расширения при интенсивности ее 10,2—15 *л/м²* в 1 сек. Управление фильтрами производится гидравлич. задвижками. Для снижения стоимости сооружений размер единичного фильтра увеличивают до производительности 930 *м³/час*. Уникальная установка сооружена в Мурфисборо, где В с жесткостью 2—10 *мг-экв/л* известкуется, а затем часть ее проходит песчаные фильтры, а часть Na-катионитные. После смешения В имеет жесткость 1,7 *мг-экв/л*. Ухудшения работы катионитных фильтров из-за подачи на них нефильтрованной В не обнаружено. До регенерации они промываются так же, как и песчаные. На крупных установках с известкованием, где образуется много известкового шлама, применяют его регенерацию путем обжига. Г. К.

55444. Расширение станции фильтрования и новые цехи водопроводной станции Таф-Фечана (Filtration plant extensions and new workshops of the Taf Fechan water supply board.—), Water and Water Engng, 1955, **59**, № 714, 331—337 (англ.)

Производительность станции 28,4 тыс. *м³/сутки*. Исходная вода коагулируется сульфатом алюминия с добавкой мела, фильтруется (скорость 3,1 *м/час*), подщелачивается известью и хлорируется. При высоком pH обработанной воды к ней добавляется 0,5 *мг/л* гексаметафосфата натрия (для предотвращения образования отложений). Дозирование реагентов автоматизировано. Л. М.

55445. Обработка воды. Дрейн (Water treatment. Drane C. W.), Gas Times, 1955, **84**, № 852, 81—82, 84, 89, 90 (англ.)

Общие сведения о способах обработки воды для промышленных котельных установок низкого давления. Г. К.

55446. Подготовка воды для питания паровых котлов сверхкритических параметров и для ядерных реакторов. Йодер (Pure water for tomorrow's plants. Joder J. D.), Electr. World, 1955, **143**, № 25, 15—18 (англ.)

Наиболее перспективной схемой подготовки воды для питания паровых котлов сверхкрит. параметров; воды, применяющейся в качестве теплоносителя (p = 70—140 *ата*) в ядерных реакторах, и воды для испарения в ядерных реакторах, является обессоливание ее путем совместного H-OH-ионирования, позволяющее снижать остаточное солесодержание до <0,01 *мг/л* и остаточное кремнесодержание до <0,02 *мг/л* SiO_2. При раздельной двухступенчатой схеме обессоливания (с применением сильноосновных анионитов во 2-ступени) остаточное солесодержание ~1,0 *мг/л*, кремнесодержание <0,02 *мг/л*. О. М.

55447. Контроль содержания кремниевой кислоты в насыщенном и перегретом паре высокого давления. Стырикович М. А., Катковская К. Я., Теплоэнергетика 1955, № 5, 34—37

При испытаниях котлов высокого давления отмечались факты несовпадения содержания кремневой к-ты в насыщ. и перегретом паре. Для выяснения этого явления было проведено эксперим. исследование на лабор. стенде при давлениях 110 и 185 *ати* с различными т-рами перегрева (от 420 до 520°). Определения содержания кремневой к-ты в конденсате насыщ. и перегретого пара, проводившиеся как колориметрич., так и весовым методами, показали достаточно хорошую сходимость результатов. Наиболее вероятной причиной снижения кремнесодержания в паре при его перегреве является образование отложений силиката Na в трубках пароперегревателя. Л. Ш.

55448. Коллоиднохимический метод обработки питательной и котловой воды паровых котлов. Вагнер (Ein kolloidales Aufbereitungsverfahren für Kesselspeisewasser. Wagner Arno), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 66, 940—941 (нем.)

Описан метод предотвращения накипеобразования и коррозии паровых котлов путем добавки к питательной или котловой воде колл. р-ра морских водорослей (Альгор), содержащего щел. реагенты. В присутствии Альгора на поверхности металла образуется тонкая защитная пленка, а накипеобразователи остаются в р-ре в коллоиднодисперсном состоянии. О. М.

55449. Испытание эффективности магнитной обработки воды. Лоре, Ван-Мёйлдер, Пурбе (Magnetic water treatment apparatus. Notes on its effectiveness. Laureys J., Van Muylder J., Pourbaix M.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 10, 312—316 (англ.)

Для выявления эффективности магнитной обработки (МО) воды были проведены длительные испытания на лабор. испарителе производительностью 2—2,5 *л/час*, работающем при атмосферном давлении. Питание производилось водопроводной водой с общей жесткостью 6,4 *мг-экв/л*, карбонатной 5 *мг-экв/л*, магниевой 1,4 *мг-экв/л*. Питательная вода, подававшаяся с 12-кратным избытком, поступала в конденсатор, где нагревалась до 68°, после чего ее избыток сбрасывался через фильтр, улавливающий осадок $CaCO_3$. Каждый опыт длился 40 час., затем вся аппаратура разбиралась, высушивалась, и взвешиванием определялась величина отложений. Всего проведено 5 серий по 5 опытов, из них 3 без МО, а 2 с МО. Накипь отлагалась в испарителе (6% от общего веса отложений) и в конденсаторе (4,5%), основная же масса $CaCO_3$ улавливалась фильтром. Найдено, что без МО накипь составляла 18—34% от общего кол-ва образовавшегося $CaCO_3$, при МО 8—25% (в одной из серии опытов с МО 8—12%). МО, не тормозя распада $Ca(HCO_3)_2$, увеличивала процент шлама и снижала скорость роста накипи в ~3 раза. Г. К

55450. Обезжелезнение воды в пивоваренном производстве. Фогль (Die Enteisenung des Betriebswassers in der Brauerei. Vogl K.), Brauerei, 1955, **9**, № 93—94, 676—679 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вода, используемая для приготовления пива, должна содержать $\leqslant$0,3 *мг/л* Fe (по данным отдельных авторов — 0,1 *мг/л*). Установки для удаления Fe основаны на принципе аэрирования воды. Рассмотрены затруднения в их эксплуатации, связанные с изменением форм Fe в исходной воде и с ее загрязнением. При снижении уровня грунтовых вод в водоносные горизонты проникает воздух, в связи с чем в воде содержится преимущественно $FeSO_4$ вместо $Fe(HCO_3)_2$. Органич. в-ва (напр., гуминовые), являясь защитными коллоидами, препятствуют выпадению $Fe(OH)_3$. В подобных случаях целесообразно применять более интенсивные методы обезжелезнения. М. Г.

55451. Башенные градирни и повторное использование охлаждающей воды. Саломон (Cooling towers and the re-use of cooling water. Salomon

M. S.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, **9**, № 9, 169—174 (англ.)

Приведены сравнительные величины затрат на прямоточное и оборотное охлаждение, показывающие большую экономию от применения оборота воды. Описаны типы различных градирен, установленных в Южной Африке, и дана таблица с характеристиками их работы. Г. К.

55452. **Исследования загрязнения воды.**—(Progress in water pollution research.—), Commonwealth Engr, 1955, **42**, № 6, 217—218 (англ.)

Обзор работ, проведенных в 1953 г. по очистке сточных вод. Л. М.

55453. **Достижения в области очистки сточных вод в ФРГ. Роде** (Sewage treatment progress in Germany. Rohde H.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 4, 176—179 (англ.)

55454. **Использование городских и промышленных сточных вод г. Ченстохова. Шёнталер** (Wykorzystanie ścieków miejskich i przemysłowych m. Częstochowy. Schönthaler Adam), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 9, 308—310 (польск.)

Развитие пром-сти и рост населения привели к сильному загрязнению р. Варта промышленными и городскими сточными водами. Предлагается после сбора и отстоя направлять сточные воды на поля фильтрации, которые целесообразно устроить на неиспользуемых частях поймы р. Варта. Г. К.

55455. **Проектирование малых и средних механических (предварительных) очистных сооружений для сточных вод. Байер** (Projektowanie małych i średnich oczyszczalni mechanicznych (wstępnych) ścieków gospodarczych. Bajer Kazimierz), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 5, 203—210 (польск).

На основании литературных данных произведена классификация очистных устройств и изложена методика их расчета. Подробно рассмотрены решетки, песколовки, цилиндрич. и квадратные отстойники. Г. К.

55456. **Изыскание наиболее эффективных способов очистки бытовых сточных вод. Кифер** (Research points way to more efficient sewage treatment. Keefer C. E.), Civil Engng, 1955, **25**, № 10, 110—112, 160 (англ.)

Для коагуляции бытовых сточных вод оптимальная доза сернокислого алюминия найдена равной 70 *мг/л*. Термофильное брожение осадка может проводиться за время <10 суток. Перед обезвоживанием сброженного осадка на вакуум-фильтрах рекомендуется отмывать его от бикарбонатов, что снижает расход коагулятора, в качестве которого применяется хлорное железо. Л. М.

55457. **Доочистка сточных вод в прудах в Ламеса, Техас. Тейлор, Робертс** (Secondary sewage treatment by oxidation ponds at Lamesa, Texas. Taylor C. A., Roberts H. N.), Southwest Water Works J., 1954, **35**, № 10, 4—6 (англ.)

55458. **Об определении высоты загрузки аэрофильтров. Яковлев С. В., Галанин П. И.,** Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 9, 20—22

Проверка существующих ф-л расчета аэрофильтров (АФ) и биофильтров (БФ) на Щукинской станции очистки показала, что пользоваться этими ф-лами без соответствующих коррективов нельзя. До проведения исчерпывающих исследований по данному вопросу предлагается следующая ф-ла расчета высоты АФ и БФ: $H = A/\text{ОМ}$, где H — высота АФ или БФ; A — нагрузка по загрязнениям в *г/м²* за сутки; ОМ — окислительная мощность в *г/м³* за сутки. Предложенная ф-ла отвечает практич. условиям работы действующих сооружений. О. Б.

55459. **Новая станция очистки сточных вод. Уэстбрук** (New sewage disposal plant provides for growth of American city, Westbrook Francis A.), Water and Sanit. Engr, 1955, **5**, № 8, 356—358 (англ.)

Станция рассчитана на очистку 68 тыс. *м³/сутки* сточных вод (СВ). Она имеет первичные отстойники с приспособлением для удаления жиров, 4 аэротенка (время аэрации 6 час.), 2 вторичных отстойника (время отстаивания 2 часа). Очищ. вода хлорируется (15,5 мин.). Осадок из вторичных отстойников сбраживается в 3 метантенках при 31—35°. Газ используется для нужд станции. Сброженный осадок промывается от аминокислот СВ, обезвоживается на барабанных вакуум-фильтрах, смешивается с осадком из первичных отстойников и подсушивается. Л. М.

55460. **Станция очистки сточных вод в Майми-Вирджиния-Кей. Бетел** (Miami's Virginia Key sewage treatment plant. Bethel John S., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 3, 241—249 (англ.)

55461. **Современные методы очистки сточных вод [станция очистки в Эймсе]. Уэртман** (The modern cleanup. Wortman Max, Jr), Iowa Engr, 1954, **54**, № 7, 39—40 (англ.)

55462. **Практика эксплуатации канализационной сети в г. Лос-Анжелосе. Шнейдер** (Sewer maintenance practice in Los Angeles. Schneider W. A.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 2, 222—229 (англ.)

55463. **Биохимическая очистка промышленных сточных вод. 1. Кинетика и состояние равновесия окислительного процесса. Уэстон, Эккенфелдер** (Application of biological treatment to industrial wastes. I. Kinetics and equilibria of oxidative treatment. Weston Roy F., Eckenfelder W. W.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 7, 802—820 (англ.)

Рассматривается механизм процесса биохим. очистки сточных вод (СВ), который протекает в три фазы. Начальная фаза характеризуется очень высокой скоростью снижения БПК, величина которой зависит от конц-ии и природы органич. примесей СВ и конц-ии активного ила (АИ). Снижение БПК на этой фазе (L_{ri}) может быть выражено ур-нием: $L_{ri} = bL_0S_0$ *мг/л*, где b — константа, зависящая от конц-ии и активности ферментов АИ; L_0 — начальное БПК СВ; S_0 — начальная конц-ия АИ. Предложенная зависимость позволяет определить миним. размеры сооружений, потребные для достижения необходимой степени очистки СВ. Во 2-й фазе скорость снижения БПК зависит от скорости роста организмов АИ; последняя величина может быть выражена ур-нием: $\Delta S = aL_r/1{,}42$ *мг/л*, где ΔS — прирост АИ, *мг/л*; L_r — полное БПК, *мг/л*; a — константа синтеза, характеризующая постоянную часть от величины полного БПК, идущую на синтез клеточного в-ва организмов АИ; 1,42 — теоретич. величина, выражающая полное БПК и ХПК 1 *г* АИ. 3-я фаза характеризуется очень низкой скоростью снижения БПК; она состоит преимущественно в окислении клеточного в-ва, синтезированного во 2-й фазе. Изучение кинетики этой фазы процесса позволит рассчитать оптимальную конц-цию АИ, которую необходимо поддерживать в системе. О. Б.

55464. **Удаление радиоактивного иода на лабораторном биофильтре. Картер** (Removal of radioactive iodine by laboratory trickling filters. Carter Melvin W.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 5, 560—565 (англ.)

55465. **Биологические свойства и поведение циансодержащих сточных вод. Рейн** (Biological proper-

ties and behaviors of cyanogenic wastes. Renn Charles E.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 3, 297—310 (англ.)

Приведены результаты опытов по выживанию рыб в водах, содержащих различные цианистые соединения. Опыты проводились в аквариумах (20 *л* воды на 10 рыб весом 3 *г* каждая) и в проточных условиях. За предельно допустимую конц-ию принималась та, при которой выживаемость рыб составляла 100% в течение $\geqslant$10 час. В р-ре KCN при конц-ии N 0,06 *мг/л* ни один вид рыб не выживал. При конц-ии N $<$0,05 *мг/л* наблюдалось скачкообразное снижение токсичности цианидов. Выживаемость различных рыб была различной. В разб. р-рах лактонитрила выживаемость мелкой рыбы несколько большая, чем в р-рах KCN. Аналогичный скачок снижения токсичности наблюдался при конц-ии лактонитрила (N)$\sim$0,2 *мг/л*. Для акрилонитрила тот же скачок лежит при конц-ии N 10—18 *мг/л*. Были проведены также опыты по выяснению возможности удаления цианидов почвой в анаэробных условиях. Опыты проводились в колонках, заполненных песчано-глинистой и гумусовой почвами. Вода в колонки подавалась с конц-ией KCN 98 *мг/л*. Через 20 суток в выходящей воде были обнаружены цианиды в конц-ии 0,4 *мг/л*. По окончании опытов было проведено определение содержания цианидов в почве; оно составило $\sim$5% от общего кол-ва цианидов, профильтрованных через почву. Удаление цианидов гумусовыми почвами происходит быстрее и более устойчиво. При напуске цианидов в конц-ии$>$100 *мг/л* наблюдается значительный проскок цианидов. Прекращение напуска жидкости на 2 суток улучшало процесс. Ц. Р.

55466. **Практикуемые методы очистки сточных вод металлообрабатывающих заводов. Хеслер** (Practical methods for treatment of metal finishing wastes. Hesler J. C.), Plating, 1955, **42**, № 8, 1019—1029 (англ.)

Рекомендуется разделение сточных вод (СВ) металлообрабатывающих з-дов на: 1) условно чистые охлаждающие воды, сбрасываемые без очистки; 2) кислые конц. травильные и конц. щел. СВ, требующие нейтр-ции; 3) периодически сбрасываемые отработанные гальванич. ванны, содержащие цианиды, щелочи, соли тяжелых металлов, требующие спец. очистки; 4) промывные воды, содержащие простые и комплексные цианиды, CrO_4^{2-}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} и др. Раздельные способы очистки этих СВ состоят в последовательном фильтровании их через катионитные и анионитные фильтры; в окислении цианидов Cl_2 (7,5 *мг* Cl_2 на 1 *мг* CN^-); в восстановлении CrO_4^{2-} бисульфитом натрия (3 *мг* Na_2SO_3 на 1 *мг* Cr^{VI}); в упаривании разб. р-ров с последующим возвращением их в технологич. процесс. Л. М.

55467. **Осветление сточных вод металлообрабатывающих заводов. Ледфорд** (Solids-liquid separation in the treatment of metal finishing wastes. Ledford R. F.), Plating, 1955, **42**, № 8, 1030—1036 (англ.)

Описание устройства и работы отстойников, центрифуг и вакуум-фильтров, применяющихся для обезвоживания осадков, образующихся при нейтр-ции известью травильных р-ров и кислых сточных вод от гальванич. ванн. Рекомендуется новый вид оборудования, представляющий собой сочетание вакуум-фильтра с горизонтальным фильтрпрессом. Л. М.

55468. **Очистка сбросных травильных растворов известью. Хейс, Джонсон** (Disposal of waste pickle liquor by controlled oxidation and continuous lime treatment. Heise Lorenz W., Johnson Milton), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 2, 190—196, disc. 196—197 (англ.)

В 1951 г. на одном из предприятий в г. Мильвоки была сооружена установка производительностью 570—1240 *м³/сутки* для очистки отработанных травильных р-ров (кислотность р-ра $\leqslant$2%, весовое содержание железного купороса$\sim$50%). Для нейтр-ции была применена известь, получаемая как побочный продукт при произ-ве ацетилена из карбида кальция. Отработанный травильный р-р и известковое молоко поступают в камеру р-ции (объемом 11,5 *м³*), снабженную мешалкой; снизу в камеру подается сжатый воздух. Оптимальное значение pH смеси 7,0—8,0. Время р-ции 15 мин. Для фильтрования применяется дисковый вакуум-фильтр. Найдено, что наибольшая скорость фильтрования получается при окислении 2—5% от общего кол-ва Fe. Для контролирования и поддержания нужного pH смеси применяется спец. прибор, принцип действия которого основан на измерении электропроводности р-ра. Осадок, получаемый с вакуум-фильтра, имеет влажность 50—60% и может быть использован в качестве удобрения (под помидоры и фруктовые деревья при добавке$\sim$20%). Фильтрат используется для приготовления известкового молока, избыток сбрасывается в городскую канализацию. Л. М.

55469. **Очистка сточных вод предприятия горнорудной промышленности. Шолин** (Čistění odpadních vod ze závodů rudného průmyslu. Šolín Zdeněk), Rudy, 1955, **3**, № 1, 11—17 (чеш.; рез. русс., нем.)

На основе рассмотрения состава примесей шахтных вод, сточных вод обогатительных ф-к и заводских бытовых помещений рекомендуются различные методы очистки воды (нейтр-ция, осаждение и др.), дается описание отстойников и приводятся основные принципы их эксплуатации. Л. М.

55470. **Улучшение процесса сбраживания ила сточных вод путем контроля температуры подогрева. Калихан** (Controlled heating solves sludge handling problems. Calihan R. H.), Wastes Engng, 1954, **25**, № 3, 118—120, 136 (англ.)

55471. **Использование ила сточных вод в качестве удобрения. Бейлман** (Sewage system sludge as a fertilizer. Beilmann August P.), Missouri Bot. Garden Bull., 1954, **42**, № 4, 73—75 (англ.)

55472. **Применение хлорирования для восстановления пропускной способности водоводов. Стрейкер** (Chlorination to restore aqueduct capacity. Streicher Lee), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 5, Part 2, R-73—R-76 (англ.)

55473. **Обработка кислотой скважин с целью восстановления их дебита. Веларди** (Acidizing water wells for flow improvement. Velardi Joseph), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18**, № 7, 65—66 (англ.)

55474 П. **Обработка жидкостей с целью предотвращения образования накипи. Коллингс, Осборн** (Treatment of liquids for the purpose of inhibiting crystal formation. Collings G. R., Osborne S. C.). Англ. пат. 689169, 25.03.53

Предлагается подвергать питательную воду действию ультразвуковых волн. Напр., в трубе, подводящей воду, укрепляется кристалл кварца (изолированный от непосредственного соприкосновения с водой), соединенный металлич. контактными кольцами с внешним ВЧ источником, настроенным на собственную частоту этого кристалла. Метод применим также при упаривании таких жидкостей, как сахарный сок. В. Ш.

55475 П. **Приспособление для ускорения выделения грубодисперсных примесей сточных вод. Шми-**

дель (Trennschleuder zum Austragen von schwimmfähigen Feststoffen vor der Flüssigkeit sabführung. Schmiedel Ludwig) [Starcosa Maschinen- und Apparatebau G. m. b. H.]. Пат ФРГ 924020, 21,02.55. [Starke, 1955, **7**, № 2, 37 (нем.)]

В отличие от непрерывнодействующих приспособлений со сплошным барабаном и разгрузочным шнеком для выделения грубодисперсных примесей сточных вод на внутреннем барабане устанавливаются наклонные лопатки, концы которых возвышаются над поверхностью обрабатываемой жидкости. Эти лопатки направляют частицы грубодисперсных примесей в сторону спец. устроенных каналов, через которые они выбрасываются наружу. Вместо лопаток могут применяться детали в форме трубок. Н. Б.

См. также: Анализ Na^+ 54735; SiO_2 54792; O_2 54800, 54801; F^- 54807; фенолы 54728, 54848; питьевая вода 54827. Св-ва примесей: коэфф. диффузии CO_2 54021; константа диссоц. гуминовой к-ты 54039; коагуляция H_2SiO_3 54147; состояние H_2SiO_3 в природных водах 54280. Физ.-хим. основы технологии: сорбция фосфатов $CaCO_3$ 54105; уравнение коагуляции 54136. Иониты: термодинамич. св-ва 54113; кинетика обмена 54114, 54115; селективность 54117; ионитовые мембраны 54124; синтез 56221—56223. Коррозия: материалов, используемых в водоснабжении 56840, 56841, 56872, конденсаторов 56839; бетона 56855. Аппаратура и к.-и. приборы: определение расхода потоков 54285. Реагенты: получение олеиновой к-ты 54824; получение $Ca(OCl)_2$ 55015; получение O_3 55046.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

55476. **Уголь, как источник исходного органохимического сырья. Холройд** (Coal as a source of organic chemical raw materials. Holroyd R.), Advancement Sci., 1955, **11**, № 44, 454—460, disc., 460—464 (англ.)

Обсуждается вопрос использования в Англии каменного угля в качестве источника сырья для органич. хим. пром-сти. Г. М.

55477. **Химические лаборатории в газовой промышленности. Таунсенд** (Chemical laboratories in the gas industry. Townsend J. G.), Gas. J., 1955, **284**, № 4825, 522, 527, 528 (англ.)

Рассматриваются вопросы организации работы в центральной и заводских хим. лабораториях газовой пром-сти Англии. В. К.

55478. **Физико-химические исследования углей. I. Измерения поверхности. Берковиц** (Physicochemical studies on Alberta coals. I. Surface area measurements. Berkowitz N.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 3, 169—181 (англ.)

Для изучения кинетики р-ций между углями и некоторыми органич. р-рителями проведены исследования по измерению поверхности проб угля путем определения теплоты смачивания измельченной пробы угля с помощью CH_3OH в спец. созданном калориметре. Проба угля весом 2—3 *г* измельчалась до крупности 65 меш и нагревалась под вакуумом до 105° в течение 2 час., а затем 2—3 суток поддерживалась при т-ре 90—100° и давл. 10^{-5} *мм* рт. ст. для выделения газов. Установлено, что 1 *кал* эквивалентна 10 $м^2$ поверхности. Бурый уголь из Виктории (Австралия) при содержании C = 65,2% имел теплоту смачивания (Q) в CH_3OH 38,5 *кал/г*, а поверхность (S) 357 $м^2/г$; австрийский бурый уголь (C = 68,4%) — Q = 33,4 и S = = 332; пакистанский суббитуминозный уголь (C = =74,6%) — **Q**=19,8 и S = 197; английский битуминозный уголь (C = 81,1%) — Q = 17,7 и S = 176; ирландский антрацит (C = 92,4%) — Q = 4,8 и S = 50. Приводятся данные по влиянию повышения давления и слабого окисления на величину поверхности углей, а также подробное обсуждение результатов измерения поверхности. Указывается, что величина поверхности зависит от содержания C. У. А.

55479. **Микроскопическое исследование смесей каменноугольной смолы и нефтяных битумов. Тевенен** (Mélanges de brai de houille et de bitumes de pétrole. Aspect microscopique. Thevenin R.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1954, **9**, № 11, 614—618 (франц.)

Микроскопическое исследование нескольких образцов каменноугольных смол и нефтяных битумов показало, что смеси некоторых смол и битумов являются однородными и прочными в любой пропорции. Качество смесей зависит от происхождения и способа получения смол и битумов. Х. Ф.

55480. **Абсорбция калия остаточными углями. Крёгер, Руланд** (Über die Kaliumabsorption von Restkohlen. Kröger Karl, Ruland Wilhelm), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 7/8, 97—103 (нем.)

В спец. аппарате изучены изотермы абсорбции металлич. K при 350 и 300° графитом, древесным углем, а также фюзеном, дюреном и витреном, полученными путем экстракции каменных углей с помощью пиридина. Стадия насыщения графита, отвечающая абсорбции 4 *г* K на 100 *г* угля, заканчивается за 9 час., древесного угля — за 550 час. и фюзена более, чем за 770 час. Разница в скоростях абсорбции объясняется уменьшением парц. давления K за счет образования продуктов разложения угля. Сопоставление данных хим. и рентгеновского анализов показало, что абсорбция K происходит в результате капиллярной конденсации на поверхности угля, взаимодействия K с функциональными группами и образования с графитовыми включениями соединений графит-калий типа C_xK. С. Г.

55481. **Процесс Конвертоль. Разделение угля и породы путем «смачивания». Штилер** (Das Convertol-Verfahren. Die Trennung von Kohle und Bergen durch «Umnetzung». Stieler Alfred), Umschau, 1955, **55**, № 23, 717—718 (нем.)

Процесс Конвертоль, основанный на принципе флотации, используется для обогащения угольной мелочи и шлама. Водн. шлам, содержащий 500 *г/л* твердых компонентов — гидрофобного угля и гидрофильной породы, смешивают с угольной мелочью. В смесительный шнек добавляют 3—15% минер. масла, с которым уголь образует углемасляную массу. Массу пропускают через флотационную машину и всплывшую углемасляную массу обезвоживают. Таким способом зольность шлама газопламенного и жирного рурских углей была снижена с 27 и 20% до 8%, причем содержание золы в хвостах составляло 91 и 87% соответственно. Необходимые для процесса углеводородные масла получаются при коксовании углей. С. Г.

55482. **Коксохимический завод в Фишбурне.**—(Coal carbonisation plant at Fishburn, Co. Durham.—), Engineer, 1954, **198**, № 5156, 695—698 (англ.)

Описание нового коксового з-да с двумя батареями печей Беккера общей производительностью 1000 *т* угля в сутки. Кроме кокса з-д производит 10 млн. *л* смолы, 3,8 млн. *л* C_6H_6 и 4000 *т* $(NH_4)_2SO_4$ в год. Цехи улавливания оборудованы электрич. смолоотделителями. Выделение C_6H_6 осуществлено в 30-метровых скрубберах. Н. К.

55483. **Измерение давления вспучивания угля при пирогенетическом разложении прибором лабораторного типа. Ивасаки, Номура, Кон,**

Нэмото (實驗室的小型裝置 (Nedelman 法)による押力の測定. 岩崎高雄, 乃村精一, 金良武, 根本國男), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1953, 32, № 319, 626—633 (япон.; рез. англ.)

Измерение давления вспучивания для 22 марок преимущественно японских углей проводилось в лабор. установке системы Недельмана, модифицированной авторами. Изучалась зависимость между максим. давлением вспучивания и составом угольной шихты, а также прочность кокса. Рассмотрены причины более высоких значений давления вспучивания, измеренного прибором Недельмана, по сравнению с давлением, замеренным в коксовой печи с подвижной стенкой. Замеры производились также для отдельных разностей угля. Давление вспучивания у блестящего угля выше, чем у матового, и оно распространяется на ряд блестящих углей, в то время как для матовых углей оно распространено у ограниченного кол-ва марок. Б. К.

55484. **Развитие исследований смол для дорожных покрытий. Франк** (Developments in road tar research. Frank Heinz-Gerhard), Municip. Engng, 1953, 130, № 3326, 1323—1329 (англ.)

Изложены современные взгляды по вопросу об оценке смол. пеков и битумов с точки зрения пригодности их для применения в смесях для дорожных покрытий. Рассмотрено значение таких факторов, как: вязкость, скорость высыхания, состав и способы получения отдельных компонентов смесей и их соотношения в смесях. С. Г.

55485. **Плавитель для каменноугольной смолы. Дьюк, Андерсон** (Novel resin melter. Duke Otto, Anderson Rex N.), Chem. Engng, 1954, 61, № 11, 169—170 (англ.)

Каменноугольная смола растворяется в гексане и разделяется в плавителе, в котором пары даутерма, испаряющегося с помощью электрич. нагревателей, служат теплоносителем для испарения гексана (т кип. 67,2°) и расплавления смолы (23,2°). Плавитель представляет собой горизонтальный цилиндрич. бак, в верхней части которого вмонтирован второй горизонтальный цилиндрич. бак. Плавитель непрерывного действия работает под давл. 3,85 *кг/см*²; т-ра паров даутерма при этом 343,3°; производительность 6 *т* смолы в сутки. Приведены данные об устройстве нагревателей, регулировке т-ры и давления, мешалках, а также схема аппарата. Е. Х.

55486. **Стекловидное состояние каменноугольного пека. Бернейс, Вуд** (The «glassy» state of coal tar pitch. Berneis K., Wood L. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 38, 1186 (англ.)

Установлено, что для каждого из исследованных твердых каменноугольных пеков существует т-ра, выше которой коэфф. термич. расширения увеличивается в 2—4 раза. Приведен график увеличения объема пластичного и твердого пеков в пределах 20—70°, из которого видно, что для первого имеет место прямая зависимость между т-рой и объемом, а для второго кривая имеет точку перегиба и соответствует подобной кривой для стекла, глицерина и термопластич. полимеров, которые при вязкости $\sim 10^{13}$ *пуаз* имеют аномалии в плотности, теплопроводности, диэлектрич. свойствах и уд. теплоемкости. Для каменноугольных пеков эта крит. вязкость наблюдается при т-ре, которая на 60—70° ниже точки размягчения. У. А.

55487. **Выделение нафталина в предварительном холодильнике. Цанкль** (Über das Verhalten des Naphthalins im Vorkühler. Zankl Wilhelm), Gas und Wasserfach, 1955, 96, № 17, 568—571 (нем.)

Приводится зависимость содержания нафталина в газе от: т-ры коксования в различных печах; т-ры газов после холодильника и степени конденсации смолы; среднего мол. веса смолы, а также данные о содержании нафталина в летучей смоле холодильника для различных печей. Рекомендуются мероприятия для максим. выделения нафталина из газа и приводятся требования к современным конденсационным установкам. Б. Э.

55488. **Органические основания из продуктов коксования как сырье для производства никотиновых кислот. Былицкий** (Zasady organiczne z produktów koksowania jako baza surowcowa do produkcji kwasów nikotynowych. Bylicki A.), Przem. Chem., 1955, II, № 10, 571—574 (польск.; рез. русс., англ.)

На основе исследований содержания пиридиновых и хинолиновых оснований (ПХО) в продуктах коксования, а также работ по получению, разделению и декарбоксилированию пиридинкарбоновых к-т установлена возможность использования ПХО в качестве сырья для произ-ва никотиновых к-т. Сырьевая база моно- и бикарбоновых к-т может быть значительно расширена в результате освоения метода разделения никотиновой и изоникотиновой к-т, а также способа разделения моно- и бикарбоновых к-т. При окислении широких фракций ПХО и частичного декарбоксилирования многоосновных к-т получается достаточно чистая смесь никотиновой и изоникотиновой к-т, а также свободный пиридин. Дано кол-во обеих никотиновых к-т (*г/т* угля), которое можно получить из ПХО, содержащихся в продуктах коксования. Н. К.

55489. **О динамике выделения летучих веществ термического разложения горючего сланца. Аарна А. Я.**, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, А, № 63, 65—81

Для опытов применялся сланцевый концентрат, полученный центрифугированием рядового сланца в р-ре $CaCl_2$, содержащий 83,48% органич. массы. Показано, что при одинаковых степенях разложения керогена выход смолы выше, а выход газов ниже при более низких т-рах, причем в начальной стадии разложения образуется смола с высоким содержанием S, а затем, по мере углубления разложения керогена, содержание S в смоле непрерывно падает. Содержание кислорода в смоле, независимо от т-ры, имеет максимум при степени разложения 15—20%. Этот максимум совпадает с максимумом содержания группы OH и объясняется выделением двухатомных фенолов. Кол-во CO_2, H_2S и непредельных углеводородов, образующихся при разложении сланца, зависит как от степени разложения керогена, так и от т-ры. Кол-во H_2 и частично газообразных парафиновых углеводородов зависит только от степени разложения и мало зависит от т-ры. На основании полученных данных характеризуется поведение при термич. разложении сланца отдельных функциональных групп, содержащихся в нем. Б. Э.

55490. **К вопросу о термическом разложении пылевидного сланца. Сообщение I. Каширский В. Г., Терпугова В. С., Николаевская З. Н.**, Уч. зап. Саратовск. ун-та 1955, 42, 103—107

На лабор. установке при 700° в потоке азота проведено термич. разложение пылевидного сланца 3 различных месторождений. Полученные газообразные продукты существенно отличаются по составу от газообразных продуктов полукоксования кускового сланца и прежде всего более высоким содержанием непредельных газов (от 9,3 до 21,4% в зависимости от характера сланца). Это является результатом высокой скорости нагрева частиц и быстрого отвода продуктов термич. разложения из высокотемпературной зоны. Выход газообразных продуктов для сланцев различных месторождений колебался в пределах 250—300 *л/кг* сланца, а их низшая теплота горения лежала в пределах 3731—5987*ккал/нм*³ при содержании в них H_2 от 7,3 до 27,7%. В коксовом остатке содержание

водорода составляет 0,89—1,31%, а теплота горения его $Q_н^с$ 822,2—1512 *ккал/кг*. Полученные данные подтверждают возможность получать из пылевидного сланца методом термич. разложения высококалорийный газ, пригодный также и для хим. переработки. Б. Э.

55491. **Получение силового газа из многозольного торфа в газогенераторе с рециркуляцией газов. Тищенко А. Т.** (Одержання силового газу з багатозольного торфу в газогенераторі з рециркуляцією газів. Тищенко А. Т.). Вісник АН УРСР, 1955, № 2, 56—57 (укр.)

Описана система газогенератора с рециркуляцией газов для получения силового газа из низинного торфа. Газогенератор состоит из основной (нижней) шахты диам. 600 *мм*, верхней шахты и конич. реторты для сухой перегонки торфа; являясь продолжением верхней шахты, эта реторта опущена в основную шахту и направляет торфяной кокс в зону газификации. Генераторный газ отводится из верхней части основной шахты, а отсасываемые из верхней шахты продукты сухой перегонки торфа вместе с частью горячего генераторного газа подаются в зону горения, куда одновременно нагнетается воздух. Теплотворность полученного генераторного газа 1190 *ккал/нм*³. С. Г.

55492. **Новые направления в гидрогенизации угля, дегтя и нефти. Шёнгут** (Nové směry v hydrogenaci uhlí, dehtu a ropy. Schöngut S.), Paliva, 1954, **34**, № 9, 237—243 (чеш.)

В обзоре рассмотрены вопросы комбинирования гидрогенизации и крекинга, произ-ва ароматич. углеводородов и фенолов при гидрировании углей, очистки продуктов гидрогенизации и ступенчатой гидрогенизации. Библ. 26 назв. К. З.

55493. **Влияние содержания серы в угле на плавкость золы. Рейтер** (How sulfur content of coal relates to ash fusion characteristics. Reiter Fred M.), Power Engng, 1955, **59**, № 5, 98—100 (англ.)

Содержание S, большая часть которой связана в угле с Fe в виде пирита или сульфата, может служить показателем плавкости золы. Чем выше содержание S, тем ниже т-ра плавления золы. Определены пределы содержания S для различных топочных устройств в зависимости от требований в отношении плавкости золы. Показано также, что микрофотографии золы могут служить показателем т-ры горения в печи. При т-ре выше т-ры плавления все частички золы имеют сферич. форму. Неправильная форма частичек золы указывает, что т-ра была ниже т-ры плавления золы. Цвет золы также характеризует т-ру печи. С. Г.

55494. **Исследование процессов горения мелкозернистого топлива в вибрирующем слое. Сыромятников Н. И.**, Тр. Уральск. политехн. ин-та, 1955, № 41, 5—10

Исследование проводилось на спец. лабор. установке и сводилось к: наблюдению за поведением частиц в слое, определению состава газа и температурного режима, составлению баланса золы и определению потерь топлива. Основная серия опытов велась с отсевами челябинских и богословских бурых углей (класс 0—5 *мм*). Отдельные опыты велись на тех же углях крупностью до 25 *мм*, а также на коксовой мелочи и мелочи древесного угля. Показана возможность экономичного сжигания этих сортов топлива, при этом интенсивность процесса горения на вибрирующей решетке в 2 раза выше интенсивности горения на решетке с ручным обслуживанием, а потери тепла от механич. недожога меньше потерь топок с пневмозабросом. Наибольшие потери получаются из-за уноса несгоревшего кокса. Применение вторичного дутья снижало потери с уносом в 2—2,5 раза и обеспечивало лучшую очистку топочных газов. Полностью оправдала себя противоточная схема шлакоудаления. Вибрирующая решетка является своеобразной термовибромельницей, т. е. производит измельчение угля. Б. Э.

55495 П. **Метод и аппаратура для извлечения летучих из углеродистых материалов. Савидж** (Method and apparatus for extracting volatile constituents from carbonaceous materials. Savage Harry K.). Пат. США 2661325, 1. 12. 53

Реторта представляет закрытую камеру, имеющую горизонтальный под и оборудованную приспособлением для подачи раздробленного углеродистого материала в камеру и движения самотеком по ней, приспособлениями для выгрузки отработанного материала из камеры с несколькими выпускными отверстиями вдоль и поперек камеры на некотором расстоянии от пода. Расстояния между соседними отверстиями не больше, чем двойное расстояние между стенкой камеры и центром соседнего отверстия, вследствие чего конусы спускающегося измельченного углеродистого материала, питающего соседние отверстия, перекрещиваются внутри камеры на некоторой высоте от пода, не большей, чем высота пересечения этих конусов со стенками камеры. Имеются приспособления для ввода горячих газов в камеру рядом с каждым из выходных отверстий, а также средства для независимого открытия и закрытия выходных отверстий в желаемом порядке, чем может быть обеспечено локализованное продольное и поперечное перемещение исходного материала, что может уменьшить неравномерное распределение горячих газов внутри углеродистого сырья. Г. Ш.

55496 П. **Способ получения твердого пека путем разгонки смолы в присутствии отходящих газов. Хильгеншток** (Verfahren zur Herstellung von Hartpech durch Destillation von Teeren unter Durchleiten von Abgasen. Hilgenstock Paul) [Bergbau A.-G. Lothringen]. Пат. ФРГ 914008, 24.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 728-729 (нем.)]

Способ заключается в том, что для этой цели применяются отходящие газы (ОГ) промышленных топок, которые предварительно дожиганием в камерах, выложенных шамотом, освобождаются от O_2 и CO. В качестве таких ОГ можно применить, напр., газы коксовых печей. Б. Э.

55497 П. **Очистка нафталина путем промывки поверхностноактивными реагентами. Кшеш** (Naphthalene refining by washing with a surface active agent. Krzesz Zygmunt) [Dominion Tar & Chemical Co., Ltd]. Пат. США 2711432, 21.06.55

Метод очистки нафталина (Н), загрязненного водонерастворимыми примесями, заключается в том, что расплавленная масса Н перемешивается с водн. р-ром понижающего поверхностное натяжение лиофобного агента, способного образовывать эмульсию типа «масло в воде» и тем самым перевести Н вместе с примесями в водн. эмульсию. Затем вся загрузка при перемешивании охлаждается ниже т-ры застывания Н для выкристаллизовывания свободного от примесей Н. Кристаллич. Н отделяется от эмульсии, промывается сначала водн. р-ром агента, понижающего поверхностное натяжение, а затем водой. Для понижения поверхностного натяжения применяются в-ва типа щел. солей жирных к-т, щел. сульфоэфиров жирных к-т и алкиларилсульфонатов. Л. П.

55498 П. **Способ непрерывной переработки поглотительного масла, обогащенного бензолом. Шмаленбах** (Verfahren zur kontinuierlichen Aufarbeitung von angereichertem Benzolwaschöl. Schmalenbach Adolf) [Heinrich Koppers Gesellschaft mit beschränkter Haftung]. Пат ФРГ 910825, 6.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3042-3043(нем.)]

Предлагается способ непрерывной переработки обогащенного бензолом поглотительного масла посредством перегонки в присутствии водяного пара с получением ряда отобранных из масла фракций углеводородов, отличающихся пределами выкипания. Углеводороды, непрерывно отгоняемые от поглотительного масла обычным путем с помощью водяного пара при 170—190°, конденсируются и после отделения воды нагреваются в трубчатой печи до 230—240°. Образующиеся пары направляются в ректификационную колонну, куда подводится такое кол-во водяного пара, чтобы его содержание в смеси с парами бензола, отходящими вверху колонны, составляло ~8% или меньше. Б. Э.

55499 П. Способ получения шлаковатых и аналогичных пористых материалов из битуминозных сланцев, предпочтительно твердых сланцев. Грунделль, Чернстрём (Sätt att framställa slaggull, skumslagg och liknande produkter ur bituminös skiffer resp. fasta skifferrester och enligt sättet framställda produkter. Grundell P. G., Tjernström S. H.). Швед. пат. 140171, 28.04.53

Битуминозные сланцы подвергают окислительной обработке: сжиганию, обжигу на воздухе, в процессе чего происходит выплавление сульфидов тяжелых металлов (Fe, V, Mo, W) и образуются пористые шлаки, свободные от названных соединений. С. Г.

55500 П. Способ и аппаратура для получения горючих или синтез-газов из углеводородов или смол. Вильямс (Procédé et appareil de production de gaz combustibles ou de gaz de sunthése à partir d'hydrocarbures ou de goudrons. Williams Norman H.) [Humphreys and Glasgow Ltd.] Франц. пат. 1058916, 19.03.54 [Chaleur et ind., 1955, **36**, № 358, d64 (франц.)]

Патентуется циклич. процесс получения горючих газов, в том числе светильного газа, путем каталитич. р-ции при высокой т-ре углеводородов (У) с окисляющим газом (ОГ), содержащим водяной пар и в некоторых случаях CO_2. В первой стадии У (нефтепродукты, каменноугольные смолы и газообразные У) и ОГ проходят через катализатор, состоящий предпочтительно из окисей Ni и Fe, нанесенных на MgO (можно применять также другие катализаторы), после чего с помощью дутья воздухом выжигают кокс, отложившийся на катализаторе. Часть этого воздуха пропускают противотоком к ОГ, подогревая его за счет тепла, выделяющегося при р-ции образования горючих газов. Другая часть воздуха проходит в том же направлении, что и ОГ, и предварительно нагревается за счет тепла сгорания уноса, содержащегося в первой части воздуха. Е. П.

55501 П. Газификация кускового или мелкозернистого топлива (Procédé et dispositif pour la gaséification de combustibles en gros morceaux ou à grains fins) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1061995, 16.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 83 (франц.)]

Кусковое топливо, как обычно, вводится в газогенератор сверху, а пылевидное или мелкозернистое топливо вводится непосредственно в газогенератор в слой неподвижного топлива, напр., с помощью винта Архимеда. Для горения топлива подается кислород или смесь кислорода с азотом. Иногда добавляется водяной пар по каналам в кожухе винта Архимеда или поршня, подающих пылевидное или мелкозернистое топливо в газогенератор. И. Н.

55502 П. Газификация углеродистых материалов (Gasification of carbonaceous matter) [C. D. Patent's Ltd]. Австрал. пат. 157796, 12.08.54

Аппаратура для непрерывной переработки твердых, жидких или газообразных углеродистых материалов в промышленный газ состоит из реактора, имеющего одну или несколько реакционных зон, расположенных вдоль оси реактора; сырье в смеси с воздухом, воздухом, обогащенным кислородом, или кислородом, вводится в реакционные зоны через горелки, расположенные вокруг каждой зоны и дающие плоские пламена, направленные внутрь реактора поперечно его оси; в другом или в других пунктах реактор имеет вводы водяного пара или CO_2 или их смеси, дающие плоские потоки, поперечно оси реактора, не сталкивающиеся с пламенами; смесь продуктов горения, пара и (или) CO_2 образует турбулентный поток, направленный к выходу из реактора. В. К

55503 П. Газификация твердых углеродсодержащих материалов. Калбак (Gasification of solid carbonaceous materials. Kalbach John C.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2700599, 25.01.55

Предложен способ газификации углеродсодержащих материалов в псевдоожиженном состоянии, отличающийся тем, что из золы, непрерывно удаляемой из реакционной зоны, выделяются частицы того же размера, что и частицы свежего сырья, и возвращаются в реакционную зону. Дана схема установки. С. Г.

55504 П. Газификация твердых углеродистых материалов. Рейкл, Саффорд (Gasification of carbonaceous solids. Reichl Eric H., Saffo d Robert V.). Канад. пат. 502964, 25.05.54

Метод состоит из следующих операций: пропускание водяного пара в слой мелкодробленого материала, находящегося в условиях псевдоожижения; удаление некоторого кол-ва материала из псевдоожиженного слоя и подача его в отдельную зону горения; сжигание части поданного материала в этой зоне с воздухом с целью повышения т-ры всего материала, находящегося в зоне горения; подача нагретого материала из этой зоны снова в зону псевдоожиженного слоя, благодаря чему здесь устанавливается т-ра 760—982°; удаление полученных горячих газов и неразложенного пара из псевдоожиженного слоя; подача последних и углеродистого материала в зону газификации; добавление к горячим частицам материала до поступления их в зону газификации кислорода в кол-ве, недостаточном для полного сгорания, но достаточном для повышения т-ры в зоне газификации до 1036°; взаимодействие кислорода, частиц углеродистого материала и горячих газов в зоне газификации в условиях спокойного слоя, благодаря чему углеродистый материал почти полностью превращается в газ и не содержащую углерода золу; удаление газообразных продуктов из зоны газификации. Л. Ч.

55505 П. Усовершенствование способа газификации пылевидных топлив (Perfectionnements apportes aux moyens de gazeification des combustibles pulverulents) [Charbonnages de France]. Франц. пат. 1075259, 14.10.54 [Chaleur et ind., 1955, **36**, № 358, d65 (франц.)]

Изобретение относится главным образом к процессу получения синтез-газа путем газификации твердого топлива, распыленного в горячем газе, для чего можно применять газогенератор (Г) любого типа. В патенте изложена теория, по которой присутствие в Г большого кол-ва угля увеличивает контакт между частицами последнего и газами дутья, вследствие чего равновесие смещается в сторону образования менее окисленных газов. Для увеличения контакта унос из Г, относительно богатый углем, снова подвергают газификации в условиях, благоприятствующих образованию H_2 и CO. Приведена схема аппаратуры. Е. П.

55506 П. Негигроскопичное твердое топливо. Сегава (Nonhygroscopic solid fuel. Segawa Akira) [Gunze Silk Manufg. Co.]. Япон. пат. 837, 18.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14168 (англ.)]

1 г медного скрапа и 200 г свинцового скрапа выдерживают в течение 24 час. в 46 *мл* 20%-ной HNO_3 и фильтруют для получения р-ра, содержащего 2,94 г $Cu(NO_3)_2$ и 10,54 г $Pb(NO_3)_2$. Р-р смешивают с 1,5 *л.* водн. экстракта 550 г древесной золы. Смесь заливается на 5 *кг* полуобугленных опилок, масса измельчается с 4 *кг* древесноугольного порошка и 0,8 *кг* порошкообразного бездымного угля, опрыскивается 34 г парафина при 100° и смешивается с пастой, содержащей 175 г крахмала, 3,5 г $CuSO_4$ и 70 г PbO_2 в 3,5 *л* воды. Состав плавится и высушивается при 60—100°. А. Ч.

55507 П. **Асфальтовая композиция и способ ее получения. Рив, Андертон** (Bituminous composition and process for making the same. Reeve Charles S., Anderton Benjamin A.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 508967, 11.01.55

Рассыпчатая неслипающаяся холодная смесь содержит: а) твердые частицы пека каменноугольной или газогенераторной смолы с т. размягч. 93—204°, 10% которых проходит через сито № 60 и максим. размер которых не превышает 0,6 *см*, б) фракции этих же смол (уд. в. 1,08—1,2) с пределами кипения: 235—270°—20%, 270—315°—30%, 315—355°—50% и в) неметаллич. минер. наполнитель (минер. агрегат — 20—50%, песок — 30—50%, асбест — 0—5%) в соотношении 65—95 вес. ч. наполнителя и 5—35 вес. ч. суммы пека и смолы, причем кол-во фракций смол составляет от 0,25 до 7,5 вес.% смеси. Смесь готовят на холоду и выдерживают при нормальной т-ре в кучах. Композиция пригодна для изготовления полов, водонепроницаемых и защитных покрытий. С. Г.

55508 П. **Сжигание брикетов** (Essence pour briquets) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1057659, 28.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10628 (нем.)]

Предложено применять легко воспламеняющиеся углеводороды с т. кип. 5—25°, такие как метилвиниловый и метилэтиловый эфиры. А. Е.

55509 П. **Способ получения пековой мастики** (Fremgangsmåde ved fremstilling of begmastiks) [Coalite and Chemical Products Ltd]. Дат. пат. 76475, 5.10.53

Способ получения мастики из каменноугольного пека (П), масла (М) и минер. заполнителя (З) отличается тем, что М представляет собой фракцию каменноугольного масла, полученного при низкотемпературном коксовании. Из фракции, кипящей при 200—330°, отбирают М с начальной т. кип. 300°, очищают его от кислых составных частей и оснований и перегоняют под вакуумом. М вводят в мастику в кол-ве 1—3%. Состав мастики в %: П—12,7; М — 1,3; пигмента — 5; крупного З (проходящего через сито с 3 *мм* отверстиями) — 15; тонкого З (молотого известняка)— 66. Преимущество такой мастики состоит в том, что при т-ре, не превышающей 160°, она не выделяет раздражающих паров. К. Г.

55510. П. **Извлечение серы, особенно из материалов, применяемых для сероочистки газов** (Procédé et dispositif pour l'extraction du soufre de masses sulfurifères, de préférence, de masses employées à la purification du gaz) [F. J. Collin A.-G.]. Франц. пат. 1028463, 22. 05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6629 (нем.)]

Из материалов, применяемых для сероочистки газов, сера экстрагируется р-рителями, предпочтительно CS_2, после чего р-ритель отгоняется. Следы р-рителя, остающиеся в материале, удаляются с помощью пара. Б. Э.

См. также: 53772, 54821, 54858, 54995, 56799, 56945

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

55511. **Нефть — ее переработка и значение. Шпенглер** (Das Erdöl, seine Verarbeitung und Bedeutung. Spengler Günter), Das Papier, 1955, 9, № 11—12, 248—254 (нем.; рез. англ., франц.)

Краткий обзор по происхождению нефти, условиям ее залегания, распределению запасов, хранению, транспортировке и переработке. Б. Э.

55512. **Новые вспомогательные средства и методы в нефтяной промышленности Ци.** (Neue Helfsmittel und Methoden in der Erdölindustrie. Z i), Erdöl-Ztg., 1955, **71**, № 4, 43—47 (нем.)

Рассматривается принцип количественного измерения для потока газа, пара и жидкости по трубопроводу и приводятся описание электрич. весов фирмы Аскания и характеристика их работы при замере потока в случае открытых резервуаров, а также закрытых, работающих под давлением. Б. Э.

55513. **Химическая стойкость алюминиевой аппаратуры в процессах переработки нефтей и смол.—** (Das chemische Verhalten von Aluminium gegenüber Erdöl und Erdölprodukten, Teer und Teerprodukten.—), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 8, 570, 572 (нем.)

Рассматривается область применения алюминиевого оборудования при добыче и в процессах переработки нефти, а также при хранении различных нефтепродуктов. Отмечается хим. стойкость алюминия по отношению к нефтепродуктам. Б. Э.

55514. **Соотношение между однократным испарением и данными разгонки по методу ASTM для нефтяных смесей. Чжу, Стаффел** (Correlation between equilibrium flash vaporization and ASTM distillation data of petroleum mixtures. Chu J. C., Staffel E. J.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 375, 92—99 (англ.)

На основании анализа данных, составленных для 65 образцов нефтепродуктов, предлагается способ расчета кривой однократного испарения (ОИ), исходя из разгонки при атмосферном давлении по методу ASTM с учетом характеристич. фактора «к». По т-ре отгона 50%, наклону прямой, соединяющей т-ры отгона 10 и 70% по кривой ASTM, и значению фактора «к» (определяется по методу Максвелла, в зависимости от плотности и разгонки ASTM) с помощью приводимых графиков рассчитывается т-ра, соответствующая испарению 50% по кривой ОИ. Остальные точки кривой ОИ определяются графически по методу Эдмистера из кривых в системе координат «наклон кривой ASTM — наклон кривой ОИ» для различных величин (в %) выкипания и испарения. Сравнением данных расчетов кривой ОИ различными методами для 65 образцов показано преимущество предлагаемого метода. Г. Ш.

55515. **Температурная зависимость плотности нефтяных фракций и связь ее с групповым составом. Гальперн Г. Д.,** Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1954, **4**, 101—115

Исследование термич. расширения углеводородов проводилось пикнометрич. методом с точностью 0,0001 в интервале т-р от — 80 до 100°, для чего были взяты нефтепродукты (Н), являющиеся узкими пятиградусными фракциями юрской косчагыльской нефти и индивидуальные углеводороды (У). Показано, что температурная зависимость плотности (ρ) для Н и У линейна в широком интервале т-р, а нарушения линейности связаны с фазовыми переходами отдельных компонентов Н. Температурные поправки плотности (γ) для различных классов У являются функцией мол. веса. Для бензиновых фракций значения γ линейно зависят от содержания ароматич. У: $\gamma = A + K \cdot a$, где A и K — коэфф., a — содержание ароматич. У в процентах во фракции.

Значения A и K для фракций: 60—95° $8{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-7}$; 95—125° $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-7}; 125—150° $7{,}9 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-7}$; 150—175° $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-7}$; 175—200° $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-7}$. Для лигроиновых и керосиновых дистиллатов значения (γ) сильно разнятся между собой. Для масляных фракций характерны близкие значения (γ) от $6 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ с тенденцией к снижению с увеличением мол. веса. В. С.

55516. **Исследование окисленного парафинистого дистиллата и выделенных компонентов. Зейналов Б. К.,** Тр. Ин-та химии АН АзербССР, 1954, **13**, 91—103 (рез. азерб.)

Проводилось отделение окисленной части окисленного парафинистого дистиллата (Д) от неокисленной части с последующим разделением окисленного продукта на составные части и их исследованием. Исследовались 2 варианта отделения. По 1-му варианту Д обрабатывался смесью спирта и бензина. Спиртовый экстракт нейтрализовался 5%-ным р-ром щелочи и к нему добавлялся бензин, который извлекал эфироподобные и другие неомыляемые в-ва. Водноспиртовый экстракт подкислялся 10%-ной HCl и выделенная смесь к-т вновь обрабатывалась спирто-бензиновой смесью, при этом карбоновые к-ты переходили в бензиновый экстракт, а оксикислоты — в спиртовый. По 2-му варианту Д омылялся в течение 2 час. при 51—60° 15%-ным KOH в р-ре CH_3OH и бензина. Водноспиртовый слой подкислялся 10%-ной HCl и выделенные к-ты разделялись в смеси CH_3OH и бензина. Исследованиями установлено, что Д содержит 60% оксисоединений, представляющих собой первичные оксикислоты с мол.в. 220,9 и продукты конденсационной полимеризации их с мол. в. 432,6. Изучены условия р-ции конденсации щел. солей оксикислот с дихлорэтаном и р-ции этерификации оксикислот с CH_3OH в присутствии конц. H_2SO_4. Дана характеристика целевых продуктов обеих р-ций и показана их растворимость в некоторых органич. растворителях. Б. Э.

55517. **О направлениях исследований по генезису нефти. Кудрявцев Н. А.,** Изв. АН СССР, Сер. геол., 1955, № 4, 147—151

Критика статьи акад. Миронова С. И. «О происхождении нефти и направлении разрешения этой проблемы» (РЖХим, 1956, 37030), в которой охарактеризовано состояние господствующей среди нефтяников теории нефтепроизводящих пород. Г. М.

55518. **Адсорбционная активность глин и земель в связи с деэмульгацией и обессериванием природных углеводородов. Ермоленко Н. Ф., Чернявская О. И.,** Уч. зап. Белорус. ун-та, 1955, № 24, 96—101

Проводились опыты одновременной деэмульгации и обессеривания андижанской нефти, содержащей 2,75% воды, глинами и землями; кол-во S в бензине из исходной нефти 0,0771%, докторская проба и проба на медную пластинку положительны. Наилучшие результаты получены при предварительной промывке нефти небольшим кол-вом (~12%) воды с последующей обработкой глинами или землями при 60—80°. Содержание S в бензине, отогнанном из обработанной нефти, снижается до 0,065%, что делает бензин кондиционным и дающим отрицательные показатели по докторской пробе и пробе на медную пластинку. Контактная обработка нефтяной эмульсии глинами и землями в соотношениях 3 : 1, 5 : 1 и 10 : 1 приводит к снижению содержания воды в эмульсии, однако даже при пятикратном смешении эмульсии всякий раз с новой порцией глин или земель не удается получить вполне кондиционную нефть и снизить содержание воды ниже 5%. Г. М.

55519. **Применение сернистого ангидрида для экстракции бензола и толуола. Ратлифф, Стробел** (Use of sulfur dioxide for extracting benzene and toluene. Ratliff R. A., Strobel W. B.), Petrol. Engr, 1954, **26**, № 12, C-26, C-29, C-30, C-32, C-34 (англ.)

Описание промышленной установки по экстракции C_6H_6 и толуола жидкой SO_2 из узкой фракции, полученной четкой ректификацией продуктов платформинг-процесса. Экстракт, содержащий 75% ароматич. углеводородов, дополнительно обрабатывается в колонне тяжелыми углеводородами (керосин) для более четкого выделения ароматич. углеводородов и затем выводится на ректификацию. Полученные ароматич. углеводороды подвергаются очистке щелочью и разгонке на бензольную и толуол-ксилольную фракции. C_6H_6 99%-ной чистоты получают после азеотропной разгонки с CH_3OH. Выход ароматич. углеводородов 98%. В. З.

55520. **Новая установка для регенерации катализатора. Аски, Дедман, Смоллинг** (New catalystrecovery device. Askey W. E., Dedman S. W., Smalling J. W.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 10, 137—140 (англ.)

После повторной регенерации катализатора (К), применяемого в процессе гидроформинга, часть К теряет активность; при этом уменьшается его плотность, несмотря на то, что размер его частиц остается без изменений. Поэтому обычный ситовой метод не позволяет отделить потерявший активность К от активного. Для этого необходимо частицы К разделять не только по размерам, но и по плотности. Приводятся схема и описание промышленной установки для разделения частиц К по: размерам (с помощью сортировочных устройств) и плотности (на гравитационных столах). А. Ч.

55521. **Радиоактивный указатель уровня катализатора в высоких бункерах. Трост** (Radioaktive Füllstandsüberwachung an Katalisator-Hochbunkern. Trost Adolf), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 5, 302—303 (нем.)

Для замера уровня гранулированного катализатора в высоких бункерах (сепараторах) крекинг-установок внутри бункера над отверстием для выхода катализатора устанавливается вертикальная трубка с достаточно сильным радиоактивным препаратом, имеющим большой период полураспада. Высота активной части трубки соответствует пределам колебаний уровня катализатора. Излучения препарата должно заметно ослабляться при прохождении его через слой катализатора. Счетчик для регистрации излучения помещается на максим. возможном уровне катализатора, на расстоянии 1,5 *м* от аппарата; это расстояние определяется необходимостью избегнуть прохождения излучения наискось через стенку, что значительно снизило бы его силу. По мере заполнения аппарата трубка с препаратом засыпается катализатором и счетчик регистрирует ослабленное излучение. По предварительно составленной кривой излучения в зависимости от высоты слоя катализатора можно определять уровень его в аппарате. Н. К.

55522. **Крупные каталитические установки. Кантрелл** (The big cats. Cantrell Tom), Techn. Engng News, 1953, **35**, № 1, 48—51 (англ.)

Популярное описание схем каталитич. крекинга нефти, применяемых в пром-сти США. Б. М.

55523. **Установка каталитического гидроформинга с псевдоожиженным слоем катализатора. Харанг** (How to design fluid catalytic hydroforming units. Harang R. A.), Oil a Gas J., 1953, **52**, № 22, 280—282, 285 (англ.)

Применение принципа псевдоожиженного слоя к процессу гидроформинга требует при проектировании установки разрешения задач, связанных с более жестким режимом работы, чем при обычном каталитич.

крекинге. Испаренное сырье подается в псевдоожиженный слой катализатора, отдельно вводится рециркулирующий газ; в верхнюю часть слоя может подаваться поток катализаторного шлама. Отработанный катализатор выводится из нижней части реактора во внутренний подъемник и поднимается потоком рециркулирующего газа в отпарную секцию, расположенную наверху реактора, и затем в регенератор. Часть тепла регенерации используется для произ-ва пара в вертикальном трубчатом котле — утилизаторе, расположенном в слое. Изменение уровня слоя вызывает изменение высоты погружения трубок котла-утилизатора и позволяет, таким образом, регулировать т-ру регенерации. Увлеченный газами катализатор улавливается в циклонах (реактор) и в металлич. фильтрах (регенератор). Для устранения забивания фильтров катализаторной пылью периодич. осуществляется автоматич. продувка фильтров подогретым воздухом. Подобные же фильтры установлены на емкостях катализатора, во избежание потерь катализаторной пыли при загрузке и выгрузке. Питание реактора состоит из рециркулирующего газа и лигроина. На небольших установках сырье инжектируется в нескольких точках по периферии реактора, а рециркулирующий газ вводится под решетку. По одному из вариантов, лигроин вводится под решетку через центральную транспортирующую линию, а рециркулирующий газ — через кольцевое пространство; это позволяет горячему рециркулирующему газу войти в контакт с катализатором до смешения с лигроином и таким образом устранить возможность термич. крекинга. Е. С.

55524. **Дегидрирование по способу Гудри. Хорнадн** (Dehydrogenation by the Houdry process. Hornaday George F.), Petrol. Engr., 1954, 26, № 12, C-7—10 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 27329.

55525. **Исследование каталитической активности ванадий-алюминиевого катализатора в реакции ароматизации (нефтяных фракций). Дадашев Б. А.**, Тр. ин-та нефти АН АзербССР, 1954, 13, 125—133 (рез. азерб.)

Приводятся результаты ароматизации четырех различных фракций двух характерных нефтей Апшеронского месторождения, а также метилциклогексана и *н*-гептана над V_2O_5, отложенной на специально синтезированной активной Al_2O_3 и вулканич. пепле. Исследовалось влияние метода приготовления катализатора, природы носителя, т-ры (от 480 до 520—540°), объемн. скорости (0,35—0,7 *л* на 1 *л* катализатора в 1 час), продолжительности опыта (1—6 час.) и конц-ии катализатора. Установлено, что ванадий-алюминиевый катализатор (В-А К) проявляет высокую активность в р-ции ароматизации нефтяных фракций, при этом в зависимости от природы сырья выход катализата достигает 82—85%, а содержание в нем ароматич. углеводородов (АУ) до 91%. Природа носителя оказывает значительное влияние на активность катализатора. Естественный В-А К не проявляет активности в р-циях ароматизации. Снижение конц-ии катализатора на носителе до определенного предела уменьшает степень ароматизации. Однако катализатор, изготовленный спец. методом с незначительным кол-вом V_2O_5 на носителе, проявляет высокую активность. Оптимальная т-ра р-ции ароматизации 520—530°. Снижение т-ры на 20—30° оказывает сильное влияние на выход АУ. С увеличением продолжительности опыта катализатор постепенно теряет активность и требуется его регенерация. Сравнение опытов по ароматизации *н*-гептана и метилциклогексана показывает, что В-А К имеет бо̀льшую способность к р-ции дегидрогенизации, чем к р-ции дегидроциклизации (выход катализата при 500° составил соответственно 72,2 и 60%, а содержание в нем АУ — 48 и 36%). Б. Э.

55526. **Обессеривание средних дистиллатов. Схафсма** (Entschwefelung von Mitteldestillaten. Schaafsma A.), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 12, 817—818 (нем.)

Краткое описание характера сернистых соединений в газойлях и способов борьбы с их вредным влиянием. Рассмотрены методы обессеривания газойлей путем обработки селективными р-рителями и каталитич. гидроочистки. Б. Э.

55527. **Обессеривание фракций природных углеводородов парофазным методом на адсорбентах-катализаторах глинах и землях. Ермоленко Н. Ф., Гинзбург Д. З., Чернявская О. И.**, Уч. зап. Белорус. ун-та, 1955, № 24, 77—95

Проводилось исследование по обессериванию бензина, получаемого в процессе деэмульгации, ферганской нефти месторождения Шорсу, содержание S в бензине 0,115%. Состав сернистых соединений (в % к общей S): H_2S 5,22, элементарной S 45,22, меркаптанов 22,61, дисульфидов, сульфидов, остаточной серы суммарно 26,95. Бензин не выдерживает докторской пробы и пробы на медную пластинку. Опыты проводились парофазным методом в стальной колонке при 300—400° с применением местных адсорбентов (А) — катализаторов глин и бокситов. А применялись раздробленными до частиц 1,25—2,5 *мм*; перед загрузкой в колонку А прокаливались до 450°; пары бензина пропускались со скоростью 0,5 объема бензина на 1 объем А в 1 час. Оба типа А снижают содержание S в исследованном бензине ниже норм ОСТ, принятых для высококачественного бензина, после очистки возрастает октановое число бензина. Г. М.

55528. **Удаление меркаптанов. Калишевский** (Dualayer a—New mercaptan-removal process. Kalichevsky V. A.), Oil Forum, 1954, 8, № 6, 194—195 (англ.)

В дуалейер-процессе, применяющемся для очистки бензина, керосина и более тяжелых нефтяных дистиллатов используют спец. реактив, полученный насыщением р-ра КОН алкилфенолами и состоящий из двух слоев. Алкилфенолы присутствуют в большинстве нефтяных погонов и их обычно специально не вводят. Процесс представляет большой интерес для удаления меркаптанов, так как при стандартной очистке докторским р-ром они превращаются в гораздо труднее удаляемые нейтр. дисульфиды и полисульфиды. Обычно применяемыми р-рителями меркаптаны также вполне не удаляются. При дуалейер-процессе целиком достигается отрицательная докторская проба. А. Н.

55529. **Улучшение качества дистиллатных топлив путем гидроочистки. Экхаус, Джералд, Россе** (Unifining upgrades distillate fuels. Eckhouse J. G., Gerald C. F., Rosset A. J. de), Oil and Gas J., 1954, 53, № 17, 81—83 (англ.)

Процесс гидроочистки нефтяных фракций («Юнифайнинг») состоит в пропускании смеси газа, содержащего H_2, и сырья над специальным катализатором. Нефтяные дистиллаты со средними интервалами кипения, полученные прямой гонкой, крекингом или коксованием, после гидроочистки обессериваются и приобретают хороший цвет и стабильность за счет гидрирования алкенов и удаления фенолов, тиофенолов, производных пиррола и прочих соединений, способствующих окислительным процессам. У газойлей каталитич. крекинга при этом повышается цетановое число и снижается уд. вес, что дает возможность использовать их в качестве компонентов дизельных топлив. Повторный каталитич. крекинг гидрированных крекинг-газойлей дает при том же коксообразовании вы-

сокие выходы бензина, приближающиеся к выходам для свежего сырья прямой гонки. Е. С.

55530. **Деасфальтизация растворителем с целью подготовки сырья для каталитического крекинга.**— (Solvent deasphalting for preparation of catalytic cracker feedstocks.—), Oil in Canada, 1954, 6, № 34, 40, 42—44 (англ.)

Рассматриваются преимущества деасфальтизации пропаном по сравнению с другими методами подготовки сырья. А. Ч.

55531. **Присадки к остаточным топливам. I. Образование смолистого осадка при хранении и использовании. Уибер** (Fuel-Oil additives. I. You need to know how and why sludge fouls up fuel-oil systems. Weber A. J.), Power, 1954, 98, № 9, 108—109 (англ.)

Современная переработка нефти дает~18% тяжелых остатков, хим. состав которых отличается меньшей стабильностью, чем у мазутов прямой гонки. Выпадающий со временем смолистый осадок представляет собой водн. эмульсию нерастворимых органич. в-в, состоящих, в основном, из C и H, и небольших кол-в S, N и O. Состав одного из типичных осадков (в %): 14 масел, смешанных со смолой и водой, 48 воды в свободном виде или в состоянии эмульсии с маслом или смолой, 38 соединений, не растворимых в C_6H_6, в том числе 12,4 золы. Е. С.

55532. **Получение и переработка олефинов с нефтеперерабатывающих заводов. Пуппель** (Gewinnung und Verarbeitung von Olefinen aus der Erdölindustrie. Puppel I.), Chemiker-Ztg., 1954, 78, № 16, 527—529 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Краткая характеристика методов получения олефинов из нефти, увеличения конц-ии их в получаемых продуктах и рассмотрение путей переработки. Б. Э.

55533. **Каталитическая газификация нефтяных дистиллатов. Станьер, Мак-Кин** (Catalytic gasification of petroleum oils. Stanier H. Mc Kean J. B), Gas J., 1954, 280, № 4775, 673—674 (англ.)

Приводятся результаты работы промышленной установки по газификации нефтепродуктов с водяным паром, применяющей известково-магнезиальный катализатор вместо известково-бокситного. Для этого успешно используется сырье с широкими пределами по вязкости и коксуемости. Теплота горения получаемого газа составляет 4000—4889 *ккал/м*^{3}, уд. в. 0,52—0,58. Установка работает как на котельном топливе, так и на газойле. Использование в качестве топлива образующейся смолы (5—8%), а также отходящих газов обеспечивает получение водяного пара для собственных нужд. Установка может быть использована для реформинга газов других процессов с целью повышения их теплоты горения. А. Ч.

55534. **Промышленный опыт окисления парафина. Черняев Д. А., Макушинская Н. С., Добровольский Г. П.,** В сб.: Пробл. окисления углеводородов, М., Изд-во АН СССР, 1954, 184—199

Разработаны метод получения на основе окисления парафина и петролатума сырья для консистентных смазок, способного служить одновременно структурообразователем смазки и стабилизующей присадкой, а также промышленная схема процесса окисления. В последней принят барботажный способ окисления в колоннах кислородом воздуха в присутствии катализатора — 5%-ного водн. р-ра $KMnO_4$ в кол-ве 0,1 вес.% в случае окисления петролатума и 0,05 вес.% при работе на парафине. Т-ра процесса 145—150° в первые 3 часа и 135—140° в последующие часы. Выход продуктов окисления на парафине 89—90%, на петролатуме 87—88%. Г. М.

55535. **Коксование тяжелых нефтяных остатков. Розендаль** (Die Verkokung von schweren Erdölrückständen. Rosendahl Fritz), Erdöl-Ztg., 1955, 71, № 4, 37—41 (нем.)

Даются схемы и описание работы различных установок по непрерывному коксованию тяжелых нефтяных остатков. Б. Э.

55536. **Использование природного газа в Италии. Маттей** (L'utilisation du gaz naturel en Italie. Mattei E.), Rev. pétrole, 1955, № 969, 20—22 (франц.)

В настоящее время в Италии природный газ используется, главным образом, как топливо в промышленных термич. установках и на электрич. станциях. В последние годы особенно расширилось использование CH_4 в хим. пром-сти с целью получения C_2H_2 и H_2 для произ-в синтетич. каучука, искусств. волокна и азотных удобрений. В дальнейшем предполагается еще более интенсивное использование CH_4 в хим. пром-сти и для бытовых нужд населения; для выработки же электроэнергии целесообразнее использовать производные нефти из вновь открытых в Италии месторождений. Х. Ф.

55537. **Извлечение и использование рудничного газа. Минчин** (Progress review N 30: the extraction and utilization of firedamp. Minchin L. T.), J. Inst. Fuel, 1954, 27, № 158, 148—153 (англ.)

Обзор современной практики пром-сти различных стран в области извлечения и использования рудничного газа (CH_4 в смеси с воздухом). В странах Западной Европы разработано несколько систем дренирования угольных пластов со сбором рудничного газа в общий коллектор и отсосом его на поверхность. Наиболее простым способом использования газа является его сжигание в котельных, если таковые имеются вблизи шахты. В последние годы проводились промышленные опыты по использованию CH_4 для отопления коксовых печей, которые дали положительные результаты. CH_4 рудничных газов используется для снабжения газом пром-сти и городов, а также в качестве источника энергии для компрессоров, обслуживающих магистрали дальнего газоснабжения. В Бельгии работает крупная промышленная установка для получения бытового газа из CH_4 рудничного газа. Здесь часть CH_4 подвергают крекингу-конверсии и после смешения с исходным газом получают бытовой газ, имеющий плотность 0,55 и теплотворность 3750 *ккал/м*^{3}. Приведена схема сети по сбору рудничного газа в районе данной установки. Библ. 21 назв. У. А.

55538. **Влияние давления на процесс абсорбции. Данилова А. И.** Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 28, 164—169

Для выяснения влияния давления на абсорбцию углеводородных газов проведены расчеты процесса абсорбции при давлениях в интервале 10—200 *ат*. По полученным результатам построены кривые зависимости. Б. Э.

55539. **Испаряемость горючих и ее влияние на работу моторов. Парке** (La volatilité des carburants et son influence sur le comportement des moteurs. Parquet Maurice du), Ind pétrole, 1954, 22, № 272, 19—21 (франц.)

Рассматривается влияние испаряемости бензинов на эксплуатацию автомобильных двигателей: образование паровых пробок, поведение мотора при запуске, выводе на режим и форсировании, разжижение масла в картере и т. д. Рекомендуется определенный оптимум обогащения для карбюрированной смеси в зависимости от сорта топлива и т-ры среды. Е. С.

55540. **Вязкостно-температурная зависимость для смазочных масел. Умштеттер** (Zur Frage de Viscosität-Temperatur (V. T.)-Verhaltens von Schmi

erölen. Umstätter Hans), Erdöl und Kohle, 1955, 9, № 11, 791—793 (нем.)

Приводятся данные (табличные и в виде графиков) по относительному изменению вязкости в процентах на °С, как функции вязкости при различной крутизне кривой для 0,20, 50 и 100°. Б. Э.

55541. **Изучение вязкостно-температурных свойств масляных фракций и влияния на них ароматических углеводородов. Кулиев А. М., Левшина А. М., Пилаева Л. П.** Тр. Азерб. ун-та. Сер. хим., 1954, вып. 3, 78—87

Определение физ.-хим. свойств двадцатиградусных фракций (выкипающих в пределах 300—480°), выделенных из балаханской масляной и тяжелой нефтей до и после деароматизации, показало улучшение вязкостно-температурных и других характеристик после удаления ароматич. углеводородов. Б. Э.

55542. **Масла, загущенные вязкостными присадками. Браун** (Multigrade oils. A new development—further information on cross-blending, with results of recent experiments. Brown Michael), Autocar, 1954, **101**, № 3081, 948—949 (англ.)

Масла, загущенные вязкостными присадками (ВП) в кол-ве до 15% (полимеры с длинной цепью), имеют высокий индекс вязкости, обеспечивают легкий запуск мотора при низких т-рах и дают меньший расход сравнительно с маслами без присадок. Особенность такого масла — сравнительно низкая вязкость при низких т-рах и высокая вязкость при высоких, что происходит потому, что при низких т-рах ВП находится в виде суспензии, а при высоких — растворяется в масле, увеличивая его вязкость. Добавление ВП до 1% не влияет на нагарообразование, но в кол-ве до 15% резко увеличивает кол-во нагароотложений, для устранения чего необходимо добавлять моющие присадки. В. З.

55543. **Каталитическое облагораживание (смазочных) масел. Кулиев А. М., Оруджева И. М., Красовская С. В.,** Тр. Азерб. ун-та. Сер. хим., 1954, № 3, 73—77

Каталитическое облагораживание автола 10 и авиамасла МК при 350—450° в присутствии естественного и активированного гумбрина и синтетич. алюмосиликатного катализатора с последующей паровой перегонкой при 200° в присутствии 5% естественного гумбрина показало, что по мере повышения т-ры (до определенного предела) наблюдается улучшение качества автола 10 — уменьшение уд. веса и вязкостно-весовой константы и повышение индекса вязкости с 43 до 60—66 ед. Оптимальная т-ра облагораживания автола 10, в зависимости от характера катализатора, составляет 375—400°. При более высоких т-рах усиливаются р-ции разложения углеводородов, которые в значительной мере имеют место и для авиамасла МК уже при 375—400° (понижение вязкости при 100° с 23,8 до 12,5 *сст*). Поэтому облагораживанию рекомендуется подвергать дистиллатные масла. Б. Э.

55544. **Проект стандарта DIN 51823 на смазки Штауфера.** — (Staufferfett. Norm-Entwurf, November 1955. DIN 51 823.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 11, 812 (нем.)

Приводятся технич. нормы на смазки Штауфера, предназначенные для смазки малонагруженных подшипников или скользящих поверхностей при т-рах до 50°. Б. Э.

55545. **Проект стандарта DIN 51822 на канатные смазки.**— (Seilfette. Norm-Entwurf, November, 1955, DIN 51822.—), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 11, 811 (нем.)

Приводятся миним. требования к канатным смазкам, предназначенным для консервации и придания мягкости канатам, изготовленным из различного рода растительных волокон, а также из проволоки. Б. Э.

55546. **Проект стандарта DIN 51821 на смазки для рудооткаточных вагонов** (Förderwagenfette. Norm-Entwurf, November, 1955, DIN 51821), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 11, 810 (нем.)

Приводятся миним. требования к смазке для рудооткаточных вагонов, применяемой в подшипниках скольжения и трения. Б. Э.

55547. **Смазка для часов. Штефан** (Uhrenschmierung. Stephan Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 10, 307—308 (нем.)

Описывается положительный эффект, оказываемый добавлением коллоидального графита к маслам, применяемым для смазки часов и измерительных приборов. З. М.

55548. **Смазочные материалы, применяемые в порошковой металлургии. Корсини** (La lubrificazione delle polveri metalliche per sinterizzazione. Corsini Neri), Olii miner., grassi e saponi, colori vernici, 1954, **31**, № 10, 183—186 (итал.)

Обзор процесса спекания металлич. порошков, применяемых при этом процессе смазочных материалов и способов их применения. Библ. 7 назв. Е. П.

55549. **Как улучшить очистку картерного масла в двигателях Д-54 и Г-58. Величкин И. Н., Скиридов И. С.,** Торф. пром-сть, 1955, № 1, 16—17

Изменение конструкции стяжного болта фильтров тонкой очистки и введение дополнительного уплотнения верхнего сальника фильтрующего элемента повышает эффективность очистки масла в двигателях тракторов Г-58 и Д-54. В. С.

55550. **Прибор для определения стабильности смазочных масел. Блури** (Nouvel appareil pour la détermination de la résistance à l'altération des huiles lubrifiantes. Blouri Byouk), Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1169—1174 (франц.)

Описан прибор для оценки старения смазочных масел, применяемых в газовых счетчиках. Прибор состоит из масляной бани, применяемой для нагрева исследуемых образцов, помещаемых в стеклянные трубки, снабженные мешалками и отверстиями для ввода и выпуска воздуха. На мешалке в качестве катализатора окисления смонтирована медная пластинка с поверхностью 60 *см*². Условия испытания: вес образца 100 *г*, т-ра бани 164°, подача воздуха 36 *л/час*, продолжительность 8 час. Стабильность масла оценивается по кислотному числу, по изменению кинематич. вязкости и по содержанию асфальто-смолистых в-в. Прибор может быть применен для оценки старения моторных смазочных масел при повышении т-ры бани до 208°. В. Щ.

55551. **Оценка качества моторных смазочных масел. Часть I. Грус** (Many tests show qualities of engine lubricating oils. Part I. Gruse W. A.), Petrol. Engr., 1953, **25**, № 13, С—23, С—24, С—26, С—28 (англ.)

Краткое описание применяемых в США стандартных методов испытания моторных смазочных масел и рассмотрение значений получаемых этими методами величин для оценки эксплуатационных качеств масел. В. Щ.

55552. **Новые способы определения вязкости минеральных и других масел** (Verschiedene neue Meßverfahren für Viskositätsbestimmungen von Mineralölen und anderen Ölen. W. B.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 19, 564—566 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся схемы и описание ротационных вискозиметров последних конструкций, предназначенных

для определения вязкости высоковязких жидкостей. Б. Э.

55553. **Применение оптических методов для исследования консистентных смазок. Куртель, Бернелен** (Application des méthodes optiques à l'examen des graisses lubrifiantes. Courtel R., Bernelin B.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1954, **9**, № 5, 202—213 (франц.)

Описывается применение поляризационного, фазоконтрастного, интерференционно-контрастного и электронного микроскопов для исследования Ca- и Na-консистентных смазок, для оценки их качества и контроля при их изготовлении, а также для изучения изменений их структуры в процессе эксплуатации и при нагревании. Рассматриваются полученные результаты. В. Щ.

55554 П. **Остаточные топлива. Хансон** (Huiles combustibles résiduelles. Hanson Thomas K.) (Standard Oil Development Co.) Франц. пат. 1078255, 17.11.54 [Ind. pétrole, 1955, **22**, sept. 46 (франц.)]

Перед перегонкой к сырым нефтям, содержащим V, прибавляют металлич. Mg, окись, гидроокись или карбонат Mg. Г. М.

55555 П. **Способ непрерывной ректификации смол, нефтепродуктов и аналогичных жидких смесей. Шмидт** (Verfahren zur kontinuierlichen fraktionierten Destillation von Teeren, Mineralölen und ähnlichen Flüssigkeitsgemischen. Schmidt Josef) [Fa Carl Still]. Пат. ФРГ 894425, 26.10.53 [Chem Zbl., 1954, **125**, № 11, 2536 (нем.)]

Непрерывная ректификация осуществляется в колоннах, снабженных змеевиковыми подогревателями, при этом из фракционирующей колонны, орошаемой сверху флегмой, отбирают среднюю фракцию, имеющую более низкую по сравнению с кубовым остатком т-ру кипения, и через трубчатый подогреватель возвращают ее в колонну; нагретый здесь продукт используется как косвенный источник тепла для подогрева остатка, собирающегося внизу колонны. Б. Э.

55556 П. **Способ охлаждения в установке по депарафинизации. Хоппе** (Kuhlverfahren für eine Entparaffinierungsanlage. Hoppe Alfred) [Edeleanu-Gesllschaft m. b. H.]. Пат. ФРГ 896401, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4762—4763 (нем.)]

Охлаждение осуществляется путем косвенного теплообмена с легколетучим охлаждающим агентом (ОА) (NH_3. SO_2), который в цикле испаряется и вновь сжижается с помощью сжатия, причем испарение его производится в спец. сосуде, отделенном от масляного холодильника. Охлажденный жидкий ОА подводится противоточно к разбавленному с помощью р-рителя депарафинизируемому маслу. Некоторую часть ОА непрерывно отводят в испаритель, испаряют до получения в остатке масла, которое сливают из испарителя, а пары возвращают в главный испаритель. Б. Э.

55557 П. **Способ превращения углеводородов. Майерс** (Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Myers George Daniel) [Houdry Process Corp.]. Пат. ФРГ 881641, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1865 (нем.)]

Улучшение в способе превращения углеводородов с помощью зерненого твердого катализатора, непрерывно циркулирующего с отходящими газами через зону превращения и зону регенерации, причем частицы катализатора посредством газлифта подаются по крайней мере в одну верхнюю зону, чтобы затем пройти через другие зоны установки, состоит в том, что для увеличения скорости газов, отходящих из зоны регенерации и используемых для газлифта, в них инжектируют водяной пар. Улучшение может быть использовано в процессах каталитич. крекинга, дегидрирования, ароматизации, понижения вязкости и др. Б. Э.

55558 П. **Силикатно-магниевый катализатор для конверсии нефтяных углеводородов** (Silica-magnesia catalyst for hydrocarbonoil conversion) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 715474, 15.09.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 2, 84 (англ.)]

Катализатор состоит в основном из ~25 вес.% окиси магния (на сухой вес) в форме каталитич. активного силиката Mg, приготовленного путем тщательного смешения магнийсодержащего в-ва с реактивной формой SiO_2, превращения этой смеси в силикат Mg и свободную SiO_2, сушки полученной смеси и деактивации содержащейся в ней несвязанной SiO_2. Г. М.

55559 П. **Катализатор кремнезем-глинозем. Хантер, Кимберлин** (Catalyseur à la silice-alumine. Hunter Edward A., Kimberlin Charles N. Jr) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1077699, 10.11.54 [Ind. pétrole, 1955, **22**, sept., 46 (франц.)]

Al, сплавленный с Hg, реагирует с водн. р-ром уксусной к-ты с образованием гидрозоля глинозема, к которому добавляют гидрогель кремнезема, перемешивают в течение нескольких часов и сушат. Г. М.

55560 П. **Способ регенерации катализаторов крекинга или реформинга. Баркер** (Verfahren zum Regenerieren von Katalysatoren. Barker John William) [Houdry Process Corp.]. Пат. ФРГ 885697, 6.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9669 (нем.)]

Загрязненный катализатор, состоящий из активной глины и аналогичных компонентов, слегка охлажденный, вводится в верхнюю часть регенератора и движется противотоком к кислородсодержащему регенерирующему газу. Регенератор имеет две или больше отдельных зон (З) выжигания. К каждой З раздельно подводится воздух, и образовавшиеся газообразные продукты сгорания практически нацело удаляются благодаря тому, что давление газов сгорания вдоль каждой З сверху вниз снижается таким образом, что конечное давление данной З равно начальному давлению следующей З. Охлаждение катализатора перед его поступлением в первую З сгорания достигается косвенным темплообменом ниже места отвода продуктов сгорания этой З. Т-ра первой З отрегулирована таким образом, чтобы она была ниже т-ры регенерации в следующей З. Максим. т-ру целесообразно иметь во второй З. Регулирование т-ры достигается благодаря тому, что поддерживают т-ру кислородсодержащего регенерирующего газа соответственно ниже т-ры катализатора в данной З. Б. Э.

55561 П. **Глина и окись магния как катализатор для крекинга. Спайсер, Пирс** (Clay, magnesia cracking catalyst. Spicer William E., Pierce Jerry A.) [Standard Oil Development Co.] Канад. пат. 499061, 5.01.54

В целях получения катализатора для конверсии минер. масел, стабильного по отношению к водяному пару при высоких т-рах, глины, обычно применяемые для крекинга и очистки минер. масел, обрабатывают 0,5—1,5 ч. 100%-ной H_2SO_4 при соотношении 12 вес.% H_2SO_4 на 1 вес. ч. глины, в течение времени, достаточного для удаления из глины значительного кол-ва Al_2O_3. Затем в глину вводят 0,1—5 вес.% MgO. В другом варианте добавляют также 0,1—5 вес.% Al_2O_3. Е. П.

55562 П. **Аппарат для крекинга углеводородов, в частности, алифатических углеводородов. Неф** (Vorrichitung zum Kracken von Kohlenwasserstoffen, insbesondere aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Heef Rudi). Пат. ГДР 8659, 22.11.54

Патентуется аппарат для крекинга углеводородов (У), имеющий три регенеративных насадки, из которых 1-я служит для крекинга, 2-я—для испарения У и 3-я—для получения используемого в процессе водяного пара, 1-я на-

садка изготовлена из огнеупорного материала, а две другие — из железных трубок, заполненных шамотом. Аппарат разогревают путем сжигания газа или пылевидного угля. После того, как т-ра 1-й насадки достигнет требуемого для крекинга уровня, разогрев прекращают и через насадку в направлении, обратном горячему дутью, пропускают пары У вместе с газом-носителем. Одновременно на 2-й насадке осуществляется испарение У, а на 3-й насадке получается водяной пар. Последний смешивается на 2-й насадке с парами У и поступает на 1-ю насадку, где реагирует с С, образующимся при крекинге, в результате чего получается газ-носитель ($H_2 + CO$). После снижения т-ры 1-й насадки ниже уровня, необходимого для крекинга, прекращают подачу сырья на 2-ю насадку, продувают с помощью водяного пара 1-ю и 2-ю насадки от находящихся в них У и приступают к разогреву аппарата. Для обеспечения непрерывного произ-ва газа необходимо иметь в работе два или несколько аппаратов. Дана схема аппарата. Б. Э.

55563 П. Каталитический крекинг углеводородов. **М у р м а н, К е л л и** (Catalytic conversion of hydrocarbons. M o o r m a n J o s e p h W., K e l l y L o u i s J.) [M. W. Kellog Co.]. Пат. США 2662050, 8.12.53

Процесс каталитич. крекинга (К) тяжелых нефтяных остатков (НО), содержащих значительное кол-во не испаряющихся без разложения компонентов, с целью получения моторных топлив. Поток НО подается сверху вниз через зону К со скоростью, обеспечивающей образование плотного слоя псевдоожиженного катализатора. Поток горячего регенерированного катализатора смешивается с НО при т-ре К (не выше 482°), причем НО частично находятся в жидкой фазе. Кол-во и т-ра катализатора должны обеспечить нагрев НО выше 482° и разложение неиспаряющихся компонентов НО с образованием сравнительно сухой суспензии катализатора в парах, время пребывания которой в зоне К было бы достаточно для разложения значительной части сырья. Катализатор с отложившимся на нем коксом отделяют от паров продукта и переводят в зону регенерации, через которую пропускается окисляющий газ со скоростью, обеспечивающей образование плотного слоя псевдоожиженного катализатора в нижней части зоны регенерации. Т-ра в зоне регенерации должна быть выше, чем в зоне К, и ниже т-ры деактивации катализатора. Н. Ж.

55564 П. Способ приготовления алюмосиликатного катализатора (крекинга). **А ш л и** (Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure-Aluminiumoxydkatalysatoren. A s h l e y K e n n e t h D a v i s) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 884189, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9899 (нем.)]

К состаренному в течение $^1/_2$—5 час. золю гидратированной кремнекислоты, полученному подкислением водн. р-ра Na-силиката, добавляется водн. р-р сульфата Al и NH_4OH для образования геля. Гель обезвоживается фильтрованием и промывается для удаления водорастворимых солей и сульфатов. После повторной промывки гель высушивается током горячих газов во вращающейся печи. Для лучшей отмывки при осаждении гидроокиси Al pH должно быть $\leqslant$5,5. При подщелачивании NH_4OH величина pH должна лежать в пределах 6—7. Катализатор высокопорист, содержит 10—30% Al_2O_3 и немного связанного сульфата. В. Ш.

55565 П. Комбинированная схема очистки растворителями и каталитического крекинга. **Л у п ф е р** (Combination solvent refining and catalytic cracking process. L u p f e r G e o r g e L.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2692223, 19.10.54

Предложен комбинированный процесс очистки минер. масла селективными р-рителями и каталитич. крекинга углеводородов, предусматривающий двухступенчатую обработку смеси углеводородов со свежим нерегенерированным катализатором, содержащим природный глинозем и синтетич. алюмосиликат, селективным р-рителем, поглощающим примеси и улучшающим цвет масла. После каждой ступени очистки из смеси масла, катализатора и р-рителя, последний отгоняется в десорбционных колоннах. Очищенная смесь масла и катализатора поступает в реактор каталитич. крекинга, из которого часть катализатора непрерывно отбирается для регенерации. Н. К.

55566 П. Способ приготовления гидрогеля (для реформинга) (Method of hydrogel preparation) [Socony-Vacuum Oil Co., Jnc.]. Англ. пат. 710427, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14048 (англ.)]

Растворы компонентов смешивают для образования гидроокисей металла без осаждения, что позволяет гидрозолям превратиться в гели. Осаждение предотвращают с помощью реагентов, образующих комплексы с гидроокисями металла, или путем добавления такого комплексообразующего агента, как многоатомный спирт или оксикарбоновая к-та. Р-ры, применяемые для образования гидрозоля, содержат Cr и Al. Гидрогель Cr_2O_3 — Al_2O_3 был приготовлен путем смешения 250 *мл* водн. р-ра $NaAlO_2$, содержащего 3,1 моля Al_2O_3 в 1 *л*, с 250 *мл* водн. р-ра $Cr(CH_3COO)_3$, содержащего 1,2 моля Cr_2O_3 в 1 *л* при 21°. Образовавшийся гидрозоль был вылит в противни и через 20 сек. превратился в гидрогель. Гель имел pH 10,1. Он был нарезан на кубики и обработан 10%-ным водн. р-ром $(NH_4)_2SO_4$. Кубики были промыты водой, обработаны сухим паром при 127—132° в течение 3 час. и прокалены в течение 4 час. при 593° в атмосфере воздуха. Полученный продукт содержал 33 мол.% Al_2O_3 и имел поверхность 210 $м^2/г$. Он является эффективным катализатором для реформинга нефтяного сырья. Г. М.

55567 П. Процесс гидроформинга (Hydrofarming process) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 158877, 30.09.54

Способ гидроформинга углеводородных фракций, выкипающих в интервале т-ры кипения моторного топлива, состоит в том, что эти фракции в смеси с газом, богатым H_2, контактируются в 1-ой ступени р-ции с катализатором, содержащим Pt и Pd на Al_2O_3 при т-ре 315—510° и давл. 3,5—70 *ат*. Время контактирования должно быть достаточным для того, чтобы основная доля нафтенов конвертировалась в ароматич. углеводороды. Продукты 1-ой ступени р-ции контактируются с катализатором, содержащим окиси и сульфиды металлов VI группы, при т-ре 480—555° и давл. 0—18 *ат*. Н. К.

55568 П. Способ гидроформинга лигроина. **У э й к а р т** (Method for hydroforming naphthas. W e i k a r t J o h n) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2710826, 14.06.55

Для улучшения качества углеводородных масел лигроин-керосиновую фракцию контактируют с катализатором риформинга, содержащим MoO, в присутствии газа, содержащего H_2, под давл. 15—70 *ат* и при т-ре 455—510°, для превращения в основном всех нафтенов в ароматич. углеводороды. Выводят продукт в стадию с пониженным давлением для отделения газа, содержащего H_2, и лигроина, кипящего до 204°, от тяжелого лигроина и керосина. Во второй стадии процесса продукт приводят в контакт с катализатором при давл. до 4 *атм* и т-ре 495—540° для превращения значительной части парафинов в ароматич. соединения. Приведена схема процесса. Е. П.

55569 П. Регенерация катализатора гидроформинга (Hydroforming catalyst regeneration) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 158642, 23.09.54.

Предлагается усовершенствование в регенерации пылевидного катализатора для гидроформинга углеводородов по схеме варианта с псевдоожижением. Усовершенствование заключается в том, что часть катализатора непрерывно выводится из зоны р-ции и, проходя зону регенерации, регенерируется путем выжигания углистых отложений при повышенной т-ре. Поток горячего регенерированного катализатора выводится из зоны регенерации и охлаждается вторым потоком частичек катализатора, выводимым из реакционной зоны. Охлажд. свежерегенерированный катализатор обрабатывается газом, богатым водородом, и возвращается в реакционную зону. А. Ч.

55570 П. Процесс гидроизомеризации углеводородов. Мак-Кинли, Хорн (Procédé d'hydroisomérisation des hydrocarbures. McKinley Joseph B., Horne William A.) [Gulf Research & Development Co.]. Франц. пат. 1076327, 26.10.54 [Ind. pétrole, 1955, 22, sept., 46 (франц.)]

Тяжелое горючее контактируют с H_2 в присутствии катализатора окиси Mo, непрерывно добавляя окисляющий компонент (O_2, водяной пар, CO_2), вследствие чего Mo-катализатор поддерживается в состоянии двуокиси. Г. М.

55571 П. Приготовление смешанных катализаторов для ароматизации углеводородов. Роттиг (Verfahren zur Herstellung von Mischkatalysatoren für die Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 894596, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 193 (нем.)]

Предлагаемый катализатор состоит из Al_2O_3 и окислов других металлов, напр. окиси Cr. Al_2O_3 получают осаждением с помощью CO_2 из р-ра алюмината K при 50°, с последующей промывкой до тех пор, пока pH промывных вод не станет равным 8,3—8,5, и прокаливанием. Г. М.

55572 П. Способ разделения смесей жидкостей на отдельные компоненты или группы компонентов (Verfahren zum Zerlegen von Flüssigkeitsgemischen in ihre Bestandteile oder Bestandteilgruppen) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 884346, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 8, 1797 (нем.)]

Разделение смеси жидкостей (А + Б) производится с помощью избирательно экстрагирующего агента (ЭА), смешивающегося с А полностью, а с Б ограниченно. Р-р экстракта в ЭА промывают жидкостью, которая состоит из экстракта, полностью или частично освобожденного от ЭА, и содержит компоненты А и Б в соотношении, приблизительно соответствующем бинодальной касательной, проведенной из точки ЭА на тройной диаграмме А—Б—ЭА. Пример: удаление различных фенолов из каменноугольной смолы с применением спирта в качестве ЭА. В. Щ.

55573 П. Разделение углеводородных смесей. Феттерли (Complex-forming crystallization process. Fetterly Lloyd C.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2670343, 23.02.54

Процесс выделения углеводородов с прямой цепью атомов C (I) из их смесей с разветвленными углеводородами (II), заключающийся в перемешивании смеси углеводородов с водн. р-ром мочевины при т-ре ниже 75°, твердую фазу, содержащую кристаллич. молекулярные комплексы мочевины с I, отделяют от разб. водн. р-ра мочевины и II. Твердую фазу нагревают до 45—90° в разб. р-ре мочевины, отделенном от II, причем комплекс распадается на свободную мочевину и I. I отделяют, а р-р мочевины направляют для обработки следующих порций исходной смеси углеводородов. С. К.

55574 П. Выделение низкокипящих углеводородов с прямой цепью. Кувада и др. (Separation of low-boiling hydrocarbons from straightchain hydrocarbons. Kuwada Tsutomu, et al.) [Nippon Petroleum Oil Co.]. Япон. пат. 839, 18.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14184—14185 (англ.)]

Смесь (50 *мл*) равных по весу кол-в сырого гептана и толуола обрабатывается 60 *г* мочевины и 4 *мл* метилового спирта. Смесь выдерживается затем при 15°, непрореагировавшие углеводороды и метиловый спирт отделяются посредством вакуумной перегонки, а остаток — мочевинный комплекс, разлагается водой. При этом получается гептан 90%-ной чистоты с выходом 50%. И. Р.

55575 П. Процесс обработки нефтяных углеводородов (Process for treating petroleum hydrocarbons) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 706017, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 8, ii 182—ii 183 (англ.)]

Усовершенствованный способ выделения неразветвленных углеводородов из газойлевых фракций нефти с помощью мочевины (образующей с такими углеводородами кристаллич. продукт присоединения) заключается в том, что фракция очищается предварительно от ингибиторов комплексообразования, напр., гетероциклич. S-соединений, обработкой при 50—200° твердым адсорбентом (глина) или сильной неорганич. к-той (источника протонов, не менее чем 90%-ной водн. H_2SO_4), содержащей ⩽ 10% влаги, напр. безводн. HF при 0—40°. Пример: 50 *мл* прямогонного газойля западно-техасской нефти нагревается с 12 *г* глины (Attapulgur clay) в течение 10 мин. при 150°, фильтруется и дает продукт, который с мочевиной в присутствии воды образует большое кол-во кристаллич. комплекса. Газойль без предварительной обработки комплекса не дает. В. Щ.

55576 П. Очистка дистиллатов (Refining distillates) [Standard Oil Co.]. Австрал. пат. 159347, 4.11.54

Топливный дистиллат, содержащий активную S, очищают от меркаптанов, без ухудшения окраски топлива, путем обработки 50—60%-ным водн. р-ром KOH (1—15 об.%), содержащим 0,004—0,1 вес.% Cu в виде каталитич. активного соединения. Очистку ведут при 25—50°, пропуская в реагирующую смесь содержащий O_2 газ. Отработанный р-р KOH и продукты р-ции отделяют от очищ. масла. Т. Д.

55577 П. Способ очистки бензина. Лундквист (Verfahren zum Raffinieren von Benzin. Lundquist Lars Börje) [Svenska Skifferolje Aktiebolaget]. Пат. ФРГ 897461, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 13, 2948 (нем.)]

Для очистки бензина от меркаптанов и CS_2 вначале обрабатывают его с помощью H_2SO_4 и нейтрализуют водн. р-ром щелочи. После этого бензин разгоняют и разделяют на легкую фракцию, содержащую CS_2 и низкокипящие меркаптаны, и фракцию, содержащую высококипящие меркаптаны и свободную от CS_2. Первую фракцию обрабатывают спирт. р-ром щелочи, при этом меркаптаны переходят в меркаптиды, а вторую фракцию с помощью Na_2PbO_2 и S для перевода меркаптанов в дисульфиды. Б. Э.

55578 П. Обессеривание нефтяных углеводородов (Sweetening hydrocarbon oils) [Standard Oil Co.]. Австрал. пат. 159430, 4.11.54

Способ обессеривания нефтяных углеводородов, содержащих меркаптаны, заключается в контактировании их в жидкой фазе с катализатором, состоящим из инертного адсорбента, медной соли и 8—45 вес.% воды, при т-ре 45—110° в присутствии свободного кислорода. В качестве медной соли берется сульфат меди либо водорастворимые алкилсульфонаты меди с числом атомов C-10 или арилсульфонаты меди с общим числом атомов C в алкильных заместителях ⩽8. Е. С.

55579 П. **Сероочистка газообразных углеводородных смесей. Х э р с н е й п, К а д д и н г т о н** (Recovery of sulphur form gas mixtures containing hydrocarbons. H a r e s n a p e J. N., C u d d i n g t o n K. S.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 697672, 30.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 9, 5483 (англ.)]

Газовый поток, содержащий H_2S, SO_2 и углеводороды, пропускают над слоем Al_2O_3 или боксита, пока этот слой не насытится S. Катализатор может быть регенерирован путем отгонки S при повышенной т-ре или путем экстракции растворителем. А. Ч.

55580 П. **Метод удаления активной серы из нефтяных дистиллатов. Б р а у д е р, С м и т** (Method for sweetening petroleum distillates. B r o w d e r J o h n G., S m i t h A l o i n R.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 507643, 23.11.54

Нефтяной дистиллат, содержащий активную S и выкипающий до т-ры 400°, перемешивается с водн. р-ром гидрата окиси щел. металла, взятой в кол-ве 0,1—5,0 (1%) об. % на дистиллат, в присутствии пиридина в кол-ве 0,1 — 5,0 об. % на дистиллат и слабого окисляющего агента (воздух). Е. С.

55581 П. **Обработка нефтяных остатков. П о р т е р, Н о р т к о т т** (Procédé de traitement de résidus de pétrole. P o r t e r F r e d e r i c k W. B., N o r t h c o t t R o y P.) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Франц. пат. 1077053, 04.11.54 [Ind. pétrole, 1955, 22, sept., 46 (франц.)]

Остатки подвергают при 399—427° под давл. 70 *кГ/см*^{2} действию катализатора, содержащего окислы Co и Mo, нанесенные на Al_2O_3. S, содержащаяся в остатках, таким путем превращается в H_2S. Г. М.

55582 П. **Способ непрерывного удаления воды из растворителей. Д и р и к с, К р и г и ш** (Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung von Wasser aus Lösungsmitteln. D i e r i c h s A l f r e d, K r i e g i s c h R u d o l f). Пат. ГДР 5628, 7.12.53

В доп. к пат. ГДР 2996 (РЖХим. 1954, 40418) предложен способ непрерывного обезвоживания селективного р-рителя для повышения выходов при депарафинизации и очистке масел. Р-ритель состоит из спирта C_3—C_4 и 1—25% ароматич. углеводорода с т-рой кипения, близкой к т-ре кипения применяемого спирта, напр. пропилового, бутилового, изобутилового спиртов и C_6H_6 или его гомологов. Смесь углеводородов обрабатывается р-рителем при нагревании, отгоняется вода, а по охлаждении смесь разделяется на экстракт и остаток, от которых далее производится частичная отгонка р-рителя на ректификационной колонне. Отгоняющаяся бинарная смесь воды и р-рителя поступает в отстойник, где содержащий воду р-ритель отделяется от водн. слоя и направляется на орошение ректификационной колонны. Остающийся в колонне р-р масла (или примесей) практически безводен и отгоняемый от него р-ритель может непосредственно вновь поступать на очистку. В. Щ.

55583 П. **Получение продуктов реакции углеводородов с сульфидом фосфора и удаление из них неорганических фосфорных кислот. У о т с о н** (Preparation of phosphorus sulfide-hydrocarbon reactions products and removal of inorganic phosphornus acids therefrom. W a t s o n R o g e r W.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2688612, 7.09.54

Предложен способ получения присадок, растворимых в смазочном масле, взаимодействием жидких углеводородов с 1—50% сульфида фосфора при 95—315° и последующим гидролизом продуктов р-ции при 105—260°. Для удаления образующихся при гидролизе неорганич. фосфорных к-т продукт обрабатывают щел. адсорбентом (фуллерова или диатомовая земли, бентонит, магнезит, боксит) при 40—260°, в течение времени, достаточного для удаления к-т, после чего адсорбент отделяют от целевого продукта и жидких углеводородов. В. Щ.

55584 П. **Синтез углеводородов и катализатор синтеза. У о т с о н** (Hydrocarbon synthesis and catalyst therefor. W a t s o n C l a u d e W.) [The Texas Co.]. Пат. США 2690449, 28.09.54

Патентуется способ проведения синтеза жидких углеводородов, кислородсодержащих углеводородов или их смесей из синтез-газа, состоящего из CO и H_2, и катализатор для этого процесса. Процесс проводится в псевдоожиженном слое равномерно измельченного катализатора, представляющего собой смесь Fe_3O_4 перкарбида Fe, соответствующего ф-ле Fe_2C_n, где $n > 20$; при этом Fe_3O_4 содержится в катализаторе в значительно большем кол-ве, чем Fe_2C_n. В. К.

55585 П. **Способ и аппаратура для получения летучих углеводородов из твердых углеводородсодержащих материалов. Д е й** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus kohlenwasserstoffhaltigen festen Stoffen. D a y R o l a n d B r a s h e a r) [Universal Oil Products Co.]. Пат. ФРГ 878830, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 23, 5211—5212 (нем.)]

Твердое сырье, содержащее углеводороды, в виде подвижного слоя опускается вниз дистилляционной реторты, где оно подвергается сухой перегонке. Составные части тяжелых горючих остатков после удаления последних из реторты сжигают так, чтобы получающиеся при этом газы не смешивались с парами, образующимися в реторте. Пары отводят из реторты и разделяют путем фракционирования на легкие и тяжелые углеводороды. Один поток углеводородов нагревается до высокой т-ры путем косвенного теплообмена с полученными вне реторты газами горения и вводится в реторту, где непосредственно соприкасается с твердым сырьем, которое подвергается сухой перегонке, благодаря чему из него удаляются летучие компоненты. Б. Э.

55586 П. **Переработка высококипящих нефтяных остатков, смолы, асфальта и т. д. при коксовании твердых топлив в камерных печах или ретортах. Ш м и д т** (Verfahren und Vorrichtung zur Umsetzung höhersiedender öliger Stoffe, wie Rückstände, Teere, Asphalte u. dgl. bei der Trockendestillation fester Brennstoffe in Kammeröfen oder Retorten. S c h m i d t J o s e f) [Fa. Carl-Still] Пат. ФРГ 902726, 28.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6391 (нем.)]

Жидкое сырье вводят в среднюю, еще некоксующуюся часть твердого топлива после того, как внешние слои последнего закоксуются. Для загрузки жидкого сырья служат перфорированные трубы, которые вводятся в массу топлива через заполнительные или дверные люки и удаляются по окончании загрузки. А. Е.

55587 П. **Производство газа** (Production of gas) [Humphrey and Glasgow Ltd]. Австрал. пат. 160034, 16.12.54

Предложен способ произ-ва горючих газов, по которому углеводородное сырье в присутствии нагретого, легко окисляющегося и восстанавливающегося катализатора реагирует с эндотермически окисляющим реакционным газом. Катализатор с отложившимся на нем углеродом выводится затем из реакционной зоны и поступает в регенерационную зону, где обрабатывается газом, содержащим кислород в кол-ве, не превышающем требуемого для сгорания всего отложившегося углерода; в этой зоне катализатор и газ движутся в одном направлении и со скоростью, обеспечивающей время контакта, необходимого для сгорания отложившегося углерода. Из регенерационной зоны катализатор возвращается в реакционную зону. С. Г.

55588 П. Обеззоливание мазутов в комбинированном процессе. Уайтли, Ворхис (Deashing of reduced crudes by an integrated operation. Whiteley Robert S., Voorhies, Alexis, Jr). Пат. США 2685561, 3.08.54

Процесс подготовки чистого исходного материала для каталитич. крекинга состоит в том, что сырую нефть, содержащую золообразующие компоненты (ЗК), фракционируют с выделением ряда фракций до газойля включительно и получением остатка, который содержит почти все ЗК. Остаток нагревают при т-ре 288—410° в течение 0,5—8 час. для превращения ЗК в нерастворимые соединения. Далее нагретый остаток фильтруют и смешивают с газойлем так, чтобы получить нужный для каталитич. крекинга исходный материал. Приведена схема процесса. М. Л.

55589 П. Способ получения эмульсий высокомолекулярных углеводородов, восков или аналогичных материалов (Verfahren zur Herstellung von Emulsionen von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, Wachsen oder ähnlichen Stoffen) [Branukohle-Benzin, A.-G.]. Пат. ФРГ 878803, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2536 (нем.)]

В качестве эмульгатора применяются продукты окисления в омыленном состоянии, которые получены из высокомолекулярных парафиновых углеводородов с т-рой плавления выше 70° и из которых перед омылением с помощью органич. р-рителей (низшие спирты или кетоны) удаляются легкие растворимые части; при этом целесообразно последние отделить так глубоко, чтобы мол. вес остатка был примерно равен мол. весу парафина, подвергающегося эмульгированию. Б. Э.

55590 П. Воспламенитель. Куфусс (Feueranzünder. Kuhfuss Ludwig). Пат. ФРГ 889286, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2308 (нем.)]

Воспламенитель состоит из смеси опилок и парафинового гача. Смесь прессуют в форме и разрезают на кубики. Б. Э.

55591 П. Способ и аппаратура для производства газовой сажи, обработки выделяющихся при этом газов и получения водородсодержащего синтез-газа. Поллок (Process and apparatus for making carbon black and treating effluent gases therefrom and for making hydrogencontaining synthesis gas. Pollock L. M.) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 719221, 1.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 119 (англ.)]

В процессе произ-ва газовой сажи и синтез-газа пиролитическим разложением при частичном сгорании углеводородов сажа отделяется от образующихся газов, выводимых из зоны р-ции, а CO_2 затем удаляется, при этом получается синтез-газ, часть которого может быть возвращена в реакционную зону. Г. М.

55592 П. Способ получения ацетилена. Закссе (Verfahren zur Herstellung von Acetylen. Sachsse Haus) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 890954, 887039, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4719 (нем.)]

Ацетилен получают путем неполного сжигания углеводородов или содержащих их газовых смесей, в частности CH_4 и его гомологов, в атмосфере O_2, воздуха или других соответствующих газов, при этом газовую смесь подают в реакционное пространство (РП) в условиях постоянно поддерживаемого ламинарного потока со скоростью, превышающей скорость распространения пламени, а отводят его из РП со скоростью, меньшей скорости распространения пламени, в результате чего в РП устанавливается заполняющее все его поперечное сечение свободно горящее пламя. В РП сравнительно большого поперечного сечения не удается поддерживать ламинарный поток газа. При переработке CH_4 с O_2 получается газ, содержащий (в об.%): C_2H_2 9, CO_2 3,5, CO 24, H_2 56, CH_4 6,5, N_2 1 (без образования сажи); при переработке C_3H_8 с O_2 состав газа: C_2H_2 10, CO_2 3,5, CO 27, H_2 52, CH_4 6,5, N_2 1 (без выделения кокса). По другому патенту в основном свободное РП сильно растянуто в направлении, перпендикулярном к потоку газа, причем протяженность РП в направлении потока газа не превышает 200 *мм*, в частности составляет 90—130 *мм*. В РП целесообразно установить устройство для распределения газа, состоящее из большого числа параллельных трубок или каналов с максим. диам. 20 *мм*; при этом свободное сечение распределительного устройства составляет $<^1/_3$ сечения РП. Б. Э.

55593 П. Процесс получения синтез-газа в псевдоожиженном слое катализатора. Мартин (Fluidized treating operation. Martin Homer Z.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2692192, 19.10.54

Процесс переработки углеводородного газа (УГ) в синтез-газ, содержащий CO и H_2, осуществляется в реакторе с расположенными друг над другом контактными зонами. Нижняя зона «а» заполнена тонкоизмельченной окисью металла, находящейся в псевдоожиженном состоянии; следующая зона «б» заполнена катализатором для конверсии, также находящимся в псевдоожиженном состоянии; верхняя часть реактора «в» заполнена неподвижным слоем твердого материала. УГ вводится в нижнюю часть зоны «а», в которой поддерживается т-ра, требуемая для р-ции УГ с окисью металла; газы, содержащие CO, H_2, CO_2, водяной пар и непрореагировавший УГ, поднимаются затем в зону «б», где поддерживается т-ра, требуемая для конверсии УГ водяным паром и CO_2 с образованием дополнительного кол-ва CO и H_2; полученный газ проходит зону «в» и выходит из верхней части реактора. В. К.

55594 П. Сульфированные углеводороды. Джонс, Сайферс (Hydrocarbures sulfurés. Jones Robert H., Cyphers Elmer B.) [Standard Oil Development. Co.]. Франц. пат 1077724, 10.11.54 [Ind. pétrole, 1955, **22**, sept., 46 (франц.)]

Осерненное смазочное масло получают при взаимодействии с S при 240—260° масла, содержащего ⩾10% алкилароматич. углеводородов с мол. вес. ⩾ 2000. Г. М.

55595 П. Способ получения бензина, содержащего ароматические углеводороды. Донат, Рейц (Verfahren zur Gewinnung von Benzin, enthaltend aromatische kohlenwasserstoffe. Donath Ernst, Reitz Ortwin) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 881644, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2091 (нем.)]

Для получения бензина, богатого ароматич. углеводородами, исходят из сырья, бедного H_2, которое подвергается гидрированию при нагреве и 500 *ат* или выше в присутствии неподвижного катализатора, в частности в газовой фазе, причем на каждый *кг* сырья в циркуляции находятся 1,5 *см*^{3} или больше H_2 или H_2-содержащего газа. Содержание S в циркулирующем газе, считая на H_2S, составляет <0,05 об.%, в отдельных случаях <0,03%, а считая на находящееся в реакторе исходное сырье в совокупности ⩽0,2 вес.%, предпочтительнее 0,1% S. В качестве катализатора используются силикаты (природные или искусств. отбеливающие земли, силикаты Al или Mg), обработанные с помощью HF или соединений, отдающих HF. Могут быть использованы еще окислы или сульфиды металлов VI группы периодической системы. Б. Э.

55596 П. Метод отверждения жидких горючих. Вилла (Procédé de gélification de combustibles liquides. Villa Emineo). Швейц. пат. 295401, 1.03.54 Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 262 (нем.)]

К топливу типа бензина, керосина или газойля добавляют ~10 вес.% парафинового углеводорода с т. пл. 80—150° (напр., озокерита), нагревают смесь до т-ры плавления этого углеводорода и быстро охлаждают, после чего можно добавить небольшое кол-во тетраэтилсвинца. Получают продукт с консистенцией вазелина. Е. С.

55597 П. Добавочное топливо (Supplementary fuel) [Thompson Products Inc.]. Австрал. пат. 159960, 9.12.54

Добавочное недетонирующее топливо, периодически вводимое в основную топливо-воздушную смесь, представляет собой водно-спиртовый р-р 50—90 об.% одноатомного спирта с 1—5 атомами С и 50—10 об.% H_2O, в котором растворен тетраэтилсвинец (ТЭС) в кол-ве 0,02—3,3 *мл* на 1 *л* добавочного топлива. Вода присутствует в кол-ве, не вызывающем выпадения ТЭС в осадок. Е. С.

55598 П. Усовершенствование производства тетраэтилсвинца. Шапиро, Уитт (Perfectionnements aux procédés de fabrication du plomb tétraéthyle. Shapiro Hymin, Witt Earl G. de), [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1062517, 23.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 3, 457 (франц.)]

C_2H_5Cl вводят в р-цию с тройным сплавом, состоящим (в вес.%) из 5—35 Na, 0,1—5 K, а также Pb, в присутствии катализатора при т-ре ⩾ 100° и под давлением, обеспечивающем для C_2H_5Cl жидкое состояние при данной т-ре в течение ⩾ 8 час. Е. П.

55599 П. Способ депарафинизации масел. Эйзенхут, Плаут (Verfahren zum Entparaffinieren von Ölen. Eisenhut August, Plauth Ernst) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung)]. Пат. ФРГ 883316, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1953, 124, № 47, 8264—8265 (нем.)]

Депарафинизацию масел, смол и продуктов гидрирования под давлением проводят в присутствии жидких, газообразных при нормальной т-ре, углеводородов, которые перед применением пропускают через фильтр из хорошо растворимой в воде соли или гидроокиси металла при т-ре, лежащей между 0° и эвтектической точкой смеси соли или гидроокиси металла с водой. В. У.

55600 П. Способ избирательного каталитического крекинга углеводородных масел. Юэлл (Verfahren zur selektiven katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffölen. Ewell Robert Bartlett) [N. V. De Bataafsche Pertoleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 916970, 23.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1884 (нем.)]

При избирательном каталитич. крекинге углеводородных масел получают низко- (НФ) и высококипящую (ВФ) фракции. ВФ при более высокой т-ре и в присутствии катализатора с бо̀льшей скоростью крекируется подобно НФ, причем получается смесь, содержащая наряду с желаемыми конечными продуктами (бензин, газойль) высококипящие составные части, которые возвращаются частично в цикл подлежащей крикингу НФ. Еще более высококипящие компоненты смешивают со свежим исходным материалом и подвергают термич. крекингу для повышения выхода продуктов, которые можно использовать в качестве исходной шихты для каталитич. крекинга. Углеводороды, полученные при каталитич. крекинге НФ вместе с ВФ, перерабатывают на названные конечные и возвратные продукты. С. С.

55601 П. Выделение из масла парафина и подобных ему компонентов. Скелтон, Хесс, Арнолд, Мейхан (Separation of waxe constituents and the, like from oil. Skelton William E., Hess Howard V., Arnold George B., Mahan Boyd L.) [The Texas Co.]. Пат. США 2664317, 1.12.53

Патентуется непрерывный процесс выделения парафина из парафинистых минер. масел. Масло контактируют при 24—52° с кристаллич. мочевиной в присутствии небольшого кол-ва полярного р-рителя. Кристаллич. комплекс из парафинов и мочевины отделяют фильтрованием и разлагают, контактируя его с C_6H_6 при 66—93°, причем получают бензольный р-р парафина и твердую мочевину в виде массы, в основном свободной от парафина и содержащей немного C_6H_6. Эту массу смешивают с вышеуказанным р-рителем и приводят в контакт со свежей порцией масла. Е. П.

55602 П. Способ переработки парафинсодержащих масел. Поль (Verfahren sur Verarbeitung von paraffinhaltigen Ölen. Pohl Franz) [Badische Anilin und Soda-Fabrik, A.-G.]. Пат. ФРГ 89'839, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4305 (нем.)]

Для депарафинизации углеводородных масел их разбавляют р-рителями или смесями последних и проводят охлаждение и послойное разделение отделенного от гача р-ра обеспарафиненного масла. При этом применяются растворимые в воде органич. р-рители или смеси, их содержащие (бензол + ацетон, тетрагидрофуран + водн. р-р спирта), а послойное разделение осуществляется в присутствии воды с помощью добавки NH_3. Слой, обогащенный р-рителем, после удаления NH_3 можно целиком или частично возвращать в сырое масло. Б. Э.

55603 П. Способ обессеривания кислых или меркаптансодержащих углеводородных масел. Краус (Verfahren zum Entschwefeln saurer oder mercaptan haltiger Kohlenwasserstofföle. Krause Jack H.) [Standard Oil Co]. Пат. ФРГ 912249, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 261 (нем.)]

Кислые или меркаптансодержащие углеводородные масла для освобождения от S перемешивают в жидком состоянии в присутствии O_2 при 88—110° с катализатором (инертный адсорбент + фторид Cu и не менее 8 вес.% воды, напр., следующего состава (вес.%): фуллеровой земли 72, фторида Cu 8 и воды 20). После обработки масло отделяют и промывают водой. Н. П.

55604 П. Присадки к смазочным маслам. Янг, Котл, Слоттербек (Produits d'addition aux lubrifiants. Young David W., Cottle Delmer L., Slotterbeck Ober C.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1076363, 26.10.54 [Ind. pétrole, 1955, 22, sept, 46 (франц.)]

В качестве антиокислителей для смазочных масел используются металлич. соли общей ф-лы *n*-HXC_6H_4-NHCOR, где X — кислород и R — углеводородный радикал. Г. М.

55605 П. Способ предотвращения пенообразования (Verfahren zur Verhinderung der Schaumbildung) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 895499, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6635 (нем.)]

Образование пены в маслах, в частности в минер. смазочных маслах, предотвращается путем добавления в основном не растворимых в масле продуктов конденсации диалкоксидиаминосиланов $C_1 - C_6$ и гликолей C_2—C_6, в частности этиленгликоля. Пригодны в частности силаны, содержащие бутоксигруппы и получаемые в результате взаимодействия при нормальной т-ре с многоатомными спиртами, напр., с гликолями, эфирами гликолей, пентаэритритом или сорбитом. В частности, подходящим является продукт конденсации этиленгликоля и диаминодибутоксисилана. Размер добавки 0,0001—1 вес.%. Б. Э.

55606 П. Добавки к серусодержащим смазочным маслам, предотвращающие коррозию серебра. Лоу, Клейтон (Silver protective agents for sulfurcontaining lubricants. Lowe Warren, Clayton

James O.) [California Research Corp.]. Пат. США 2690999, 5.10.54

Смазочный материал состоит в основном из смазочного масла, содержащего S и корродирующего Ag, к которому для существенного снижения коррозионной активности добавляют небольшое кол-во 1,3,4-тиодиазолил-2,5-*бис*-диалкилдитиокарбамата, алкильный радикал которого содержит 1—20 атомов С. Г. М.

55607 П. Растворы основных сульфонатов щелочноземельных металлов в масле и способ их получения. Грисингер, Энгелкинг (Oil solutions of basic alkaline earth metal sulfonates and method of making same. Griesinger William K., Engelking Edmond H.) [The Atlantic Refining Co.]. Канад. пат. 493122, 26.05.53

Для получения р-ра основного сульфоната щел.-зем. металла в углеводородном масле последнее обрабатывают сульфирующим агентом и вместе с растворенными в нем сульфокислотами отделяют от отработанного сульфирующего агента и кислого гудрона; затем к нему добавляют основное соединение щел.-зем. металла, в кол-ве на 80—120% бо́льшем необходимого для образования нейтр. сульфоната. Смесь нагревают до 104—110° острым паром и в результате р-ции между CaO и растворимыми в масле сульфокислотами получают сульфонат щел.-зем. металла. Напр., р-р Ca-сульфоната в масле получают путем обработки вязкого масла с помощью H_2SO_4 при 66—80°, после чего отделяют масло от гудрона и обработанной к-ты, добавляют CaO (в 80—120%-ном избытке) при нагревании до 104—110° и после высушивания выделяют из масла нерастворимые твердые примеси. В. Щ.

55608 П. Смазочный материал. Уактер, Стилман (Lubricant. Wachter Aaron, Stillman Nathan) (Shell Development Co.]. Канад. пат. 505376, 24.08.54

Предложен смазочный материал, состоящий в основном из минер. смазочного масла (напр., с т-рой начала кипения 370°) с добавкой 0,001—5 вес.% соединения $R_1R_2N - N = 0$, где R_1 и R_2 углеводородные радикалы C_6—C_{20}, напр., 0,001—5 вес.% дициклогексилнитрозамина или 0,01—0,3 вес.% N-нитрозодифениламина или 0,001—5 вес.% N-нитрозо-диалкил-втор. амина (алкил-насыщ., C_6—C_{20}). В. Щ.

55609 П. Смазочные составы (Lubricating compositions) [Anglamol, Ltd. (Lubrizol Corp.)] Англ. пат. 707157, 14.04.54 [Fuel Abstrs, 1954, 16, № 6, 104 (англ.)]

Указанный состав состоит из минер. смазочного масла и небольшого кол-ва металлич. соли сульфида или полисульфида, алифатически замещенного дифенилового эфира сульфокислоты, у которой (соли) на группу дифенилового эфира приходится $\geqslant 6$ атомов С алифатич. заместителя. Е. К.

55610 П. Смазочный состав. Кипп (Lubrication composition. Kipp Egbert M.) [Aluminum Co. of America]. Канад. пат. 505430, 505431, 31.08.54

По патенту 505430—смазочная композиция, состоящая из углеводородного масла и 0,01—5 вес.% фтористо-борного комплекса общей ф-лы R_xBF_3, где R — жирная к-та, содержащая 6—18 атомов С (напр., стеариновая, олеиновая, рицинолевая). Комплекс готовится путем непосредственного контакта к-ты с газообразным BF_3. По пат. 505431 в указанной ф-ле R — эфир к-ты алифатич. ряда и одноатомных и многоатомных спиртов, исключая эфиры животных и растительных масел и жиров. Фтористо-борный комплекс готовится путем прямого контакта перечисленных в-в с газообразным BF_3. Л. П.

55611 П. Композиции смазочных масел (Lubricating Oil compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 687417, 11.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2535 (нем.)]

На 2—5 молей P_2S_5 воздействуют 1 молем углеводорода (парафины, олефины, полимеры олефинов или фракции смазочных масел) и с целью связывания образующихся кислых продуктов обрабатывают фильтрат 0,1—50 вес.% ненасыщ. углеводородов, имеющих минимум одну двойную связь. Напр., фракцию смазочного масла нагревают в течение 3 час. с P_2S_5 в присутствии перекиси бензоила до 188°, а затем добавляют диизобутилен или дипентен и 2 часа нагревают до 204°. Полученный продукт добавляют к смазочным минер. маслам в кол-ве 25—50% в качестве моющего средства. Б. Э.

55612 П. Смазочные масла. Бергстром, Плантфебер, Бартон (Schmieröle. Bergstrom Roland Frederick, Plantfeber Jacobus Marinus, Barton Robert Charles) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 875556, 4.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6638 (нем.)]

Указанные масла на углеводородной основе содержат сульфонаты металлов, напр., нейтр. или основные нефтяные сульфонаты Ca, в комбинации с аминами или фенолами, действующими в качестве антиокислителей (A), или только металлич., напр., Ca-соли продуктов фенолформальдегидной конденсации. Кол-во соли больше того, которое вызывает максим. коррозию и износ, в частности 1—10%, в расчете на золу, остающуюся после сжигания масла. В качестве A применяются, напр., α-или β-фенилнафтиламины или полиалкилфенолы, напр., 2,4-диметил-6-бутилфенол, или алкилфенолсульфиды. Б. Э.

55613 П. Композиции минерального масла. Джонс (Mineral oil compositions. Jones J.) [Manchester Oil Refinery, Ltd]. Англ. пат. 710699, 16.06.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 105—106 (англ.)]

В качестве присадки к минер. смазочному маслу, улучшающей его вязкостные характеристики, предложен растворимый в масле продукт полимеризации *n*-алкилстирола, содержащего в алкильной боковой цепи 3—20 атомов С или смесь подобных *n*-алкилстиролов. Е. К.

55614 П. Способ улучшения смазочных веществ. Оствальд (Verfahren zur Verbesserung von Schmierstoffen. Ostwald Wolfgang) [Bayerische Motoren Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 880776, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4303—4304 (нем.)]

Способ улучшения смазывающей способности моторных масел заключается в добавлении к маслам соединений общей ф-лы R(SX)A или их смесей. При этом R представляет собою алифатич. или ароматич.-алифатич. радикал, связанный посредством органич. окси- или тиокислоты со следующей к-той SX, представляющей собою многоосновную неорганич. к-ту, напр., кислородсодержащую к-ту серы, и соединенной через O, или S, или непосредственно с центральным атомом к-ты. A обозначает катион неорганич. или органич. основания, напр. NH_4 или пиридина. Пригодными присадками могут служить, напр., додецилолеилсульфат Na, алкилсульфат пиридина или соединения типа $R \cdot OCO(CH_2)_nS \cdot SO_3Na$. Присадки растворяют в р-рителях, напр. в смеси спирта и C_6H_6 и в качестве стабилизатора добавляют низшие органич. к-ты, напр. пропионовую к-ту. Б. Э.

55615 П. Смазочные материалы. Фукс, Пильц (Schmiermittel. Fuchs George Hugo von, Pils Gerhard Paul) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 894297, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4762 (нем.)]

Предлагаются смазочные материалы, состоящие из синтетич. продуктов, как полигликоли или сложные эфиры многоосновных к-т с добавкой 0,5—5 вес.% в-ва с кислыми свойствами, способного давать нерастворимые в воде металлич. мыла или соли. Пригодны нерастворимые или трудно растворимые в воде насыщ. или ненасыщ., алифатич. или ароматич. моно- или поликарбоновые к-ты, сульфокислоты, кислые эфиры фосфорной к-ты или смолообразные в-ва, содержащие кислые группы, напр. масляная, рицинолевая или лауриновая к-ты, сульфированная олеиновая к-та, смеси моно- и дилаурилфосфата, октадецениляентарная к-та, изогексил-4-гексагидрофталевая к-та, поливинилфосфорная к-та или диизопропил-(3,5)-салициловая к-та. Можно добавить также 0,25—5 вес.% сложного эфира или соли одноосновной карбоновой к-ты. В. Щ.

55616 П. **Способ обработки полученных путем избирательной экстракции смазочных масел с помощью пятисернистого фосфора и гидроокиси калия. Бартлсон, Олфорд** (Method of processing solvent-extracted lubricating oil by treatment with phosphorus pentasulfide and potassium hydroxide and the resulting products. Bartleson John D., Alford Harvey E.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2691002, 5.10.54

Способ обработки экстрагированного р-рителями масляного сырья, состоящего в основном из углеводородов, с целью получения смазочного масла с улучшенными в работе свойствами заключается в том, что указанное сырье обрабатывают с помощью P_2S_5 (в кол-ве от 0,1 до 0,75 вес.%) при т-ре 135—230°, а затем с помощью KOH (в кол-ве более 8 *экв* на моль P_2S_5) при 160°. Г. М.

55617 П. **Способ получения смазочного материала или его компонента. Баллард, Моррис, Уинкл** (Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels oder einer Schmiermittelkomponente. Ballard Seayer Ames, Morris Rupert Clarke, Winkle John Louis van) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 896415, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3378 (нем.)]

Способ заключается в том, что эпоксисоединения или гликоль, молекулы которых содержат эфирную боковую цепочку, подвергают поликонденсации, а в случае двух и более таких соединений — совместной поликонденсации. Группы OH конечного продукта могут подвергнуться изменениям, напр., быть этерифицированы. К конечному продукту для повышения работоспособности при высоких давлениях добавляют антиокислительные и антикоррозийные присадки, а также присадки, способствующие получению железообразного продукта. Б. Э.

55618 П. **Жидкие линейные метилполисилоксаны. Уилкок** (Liquid linear methyl-polysiloxanes. Wilcock Donald F.) [Canadian General Electric Co., Ltd]. Канад. пат. 504113, 6.07.54

Предлагается смазочный материал, состоящий из смеси линейных метилполисилоксанов с общей ф-лой

$$(CH_3)_3SiO - [-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{\overset{\substack{H\\ |}}{Si}} - O]_n - Si(CH_3)_3,$$

где n — целое число, лежащее для отдельных соединений в пределах 5—500 (среднее значение n для смеси $\geqslant 10$), и представляющий собой маслянистую жидкость, не летучую при т-рах порядка 200° атмосферном давлении, с вязкостно-температурным коэфф. 0,4—0,5. Смесь триметилхлорсиланов и метилдихлорсиланов (в соотношении 0,4 моля: $\geqslant 2$ мол.) обрабатывается при комнатной т-ре конц. водн. р-ром HCl, продукты гидролиза конденсируются между собой, образуя маслянистый продукт, состоящий из большого числа различных линейных метилполисилоксанов; этот продукт отделяют от водн. фазы и подвергают затем очистке. В. Щ.

55619 П. **Синтетические смазочные материалы** (Synthetic lubricants) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 706205, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii185 (англ.)]

Предложен способ получения соединений с очень хорошими низкотемпературными свойствами, пригодных в качестве смазочных материалов (особенно в авиационных двигателях, работающих с высокой отдачей на большой высоте), представляющих собой сложные эфиры RCO_2R^1, спиртов, R^1OH, где R' — алкил с разветвленной цепью $C_7 - C_{16}$ (желательно $C_8 - C_{13}$), с к-тами RCO_2H, где R — алкил $C_7 - C_{16}$ (желательно $C_8 - C_{13}$), получаемых в оксосинтезе при взаимодействии сополимеров или полимеров олефинов $C_3 - C_4$ (диизобутилен) с $CO + H_2$ в присутствии катализатора — карбонила Co при т-ре 150—205° и давл. 70—210 *кГ/см²*. Напр., смесь 143 *г* спирта C_8, 144 *г* к-ты C_8, 0,5 *г* толуол-*n*-сульфоновой к-ты и 100 *мл* толуола кипятится до прекращения выделения воды, промывается, сушится, перегоняется и дает масло с т. заст. — 60°, т. всп. 140°, η_{38} 3,31 *сст*, η_{-40} 91,4 *сст*, η_{-55} 370 *сст*. В. Щ.

55620 П. **Авиационные масла. Филлиппович** (Flugmotorenöle. Phillippovich Alexander von) [Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt E. V.]. Пат. ФРГ 895498, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4304 (нем.)]

Предлагается применять минер. или синтетич. смазочные масла, содержащие 0,2—2% S — как таковой, либо в виде S-соединений. Б. Э.

55621 П. **Смазочные композиции из жирных фенилоксикислот. Бартлетт, Моруэй, Сернюк** (Lubricating grease compositions from hydroxy phenyl fatty acids. Bartlett Jeffrey H., Morway Arnold J., Serniuk George E.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2692232, 19.10.54

Композиция консистентной смазки состоит из минер. масла, загущенного щел.-металлич. мылом жирной фенилоксикислоты, содержащей ~18 атомов C в неароматич. части. Г. М.

55622 П. **Смазочный материал. Мортон** (Lubricant blend. Morton R. W.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 687346, 687347, 11.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4304—4305 (нем.)]

Смазочный материал состоит из смеси 60—70 об.% сложных эфиров общей ф-лы $R_1 \cdot OOC \cdot R_2 \cdot COO \cdot R_3 \cdot \cdot OOC \cdot R_4 \cdot COO \cdot R_5$ с 40—30% жидких алифатич. сложных диэфиров насыщ. алифатич. дикарбоновых к-т, напр., динонил- или диизооктилсебацината. В общей ф-ле R_1 и R_3 — алифатич. спиртовые или эфироспиртовые радикалы $C_1 - C_{12}$, напр., 2-этилгексанол (I), изооктанол, нонанол (II) или спирт. фракции оксосинтеза; R_2 и R_4 — радикалы алифатич. дикарбоновых к-т, напр. адипиновой или себациновой; R_5 — $C_4 - C_{24}$-полигликоль, напр. три- или тетраэтиленгликоль (III). Сложные эфиры получают в результате взаимодействия I или II с себациновой к-той и фракцией полиэтиленгликоля, состоящей преимущественно из III, напр. путем нагрева с флегмой в присутствии этерифицирующих катализаторов. Смазочный материал применяется для авиамоторов. Б. Э.

55623 П. **Способ получения консистентных смазок. Петровицкий** (Verfahren zur Herstellung von Schmierfetten. Petrovicki Herbert) [Badische Anilin- und & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 887096, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5670 (нем.)]

Способ заключается в добавлении к углеводородному

маслу образующих и необразующих мыла органич. к-т с омыляющими соединениями щел. или щел.-зем. металлов, подобранных так, что по крайней мере часть к-т образует соли, трудно растворимые или не растворимые в воде. Выделяющаяся при омылении вода испаряется при т-ре ниже т-ры каплепадения получаемой смазки. Напр.: смешивают р-р 10 ч. жирных к-т C_{14-18}, полученных окислением парафина, в 86 ч. минер. масла с 1,5 ч. бензойной к-ты, прибавляют 0,68 ч. $Ca(OH)_2$ в 1,7 ч. воды и 4,15 ч. 35%-ного р-ра NaOH, и перемешивают 6 час. при 70—95°. В результате т-ра каплепадения смазки поднимается до 170°. Нагревают еще 2 час. при 120° для полного освобождения продукта от воды. Д. С.

55624 П. Композиции консистентных смазок. Брагман, Барлетт, Моруэй, Нот (Compositions de graisses lubrifiantes. Brugmann William H. Jr, Bartlet Jeffrey H., Morway Arnold J., Knoth Frederic Jr) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1066631, 8.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 687 (франц.)]

Смазочное масло загущается мылом алифатич. сульфокислоты с длиной цепи в 10—20 атомов С или более. Г. М.

55625 П. Способ получения консистентных смазок (Verfahren zur Herstellung von Schmierfetten) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 878833, 8.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6399 (нем.)]

Способ состоит в том, что реакционный продукт из монтмориллонита, напр. бентонита, и алифатич. аминосолей, напр., таких, в которых алифатич. часть представляет собой цепь из 10—18 атомов С, обрабатывается полярным р-рителем, напр. ацетоном, эфиром или изопропиловым спиртом, и диспергируется в смазочном масле, после чего р-ритель отгоняется. Напр., 15 ч. реакционного продукта из бентонита и хлоргидрата октадециламина смешивают, примерно, в равных кол-вах с 91%-ным изопропиловым спиртом и диспергируют в 85 ч. дистиллата из нефтей Техаса и Луизианы с вязкостью 7,4 *сст* при 98,9°, после чего изопропиловый спирт отгоняется при нагреве до 99°. Аналогично можно применять жидкие силиконовые масла, напр. метилфенилсиликон. Б. Э.

55626 П. Смазка для работы при высоких давлениях. Хунтенбург, Гертнер (Druckfeste Schmiermittel. Huntenburg Wilhelm, Gärtner Hugo) [Kurt Herberts and Co., vormals Otto Louis Herberts]. Пат. ФРГ 888143, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4305 (нем.)]

Смазка содержит эфиры многоосновных спиртов, напр., 1,3-бутиленгликоля; 2-метил-1,3-бутиленгликоля или полигликолей, и смеси монокарбоновых к-т с 5—13 атомами С, полученных путем окисления парафина. Можно добавить еще высококипящие ароматич. соединения, как хлорированный дифенил с 40—60% Cl, хлорированные в ядре C_6H_6 и нафталин, Ca-, Zn- или Al- соли жирных к-т, и высокомолекулярные соединения, как полиизобутилен. Б. Э.

55627 П. Смазочный материал для тросов и канатов из окисленных нефтяных остатков, парафина и легкокипящих хлорированных углеводородов. Нелсон (Wire rope lubricant comprising a blown residuum, a petroleum wax, and a light chlorinated hydrocarbon. Nelson Roy F.) [The Texas Co.]. Пат. США 2693450, 2.11.54

Смазочный материал содержит как основу окисленные нефтяные остатки из парафинистой нефти, 5—15 вес.% петролатума, 5—25 вес.% легкокипящих хлорированных алифатич. углеводородов, выкипающих в пределах 52—99°. Смазка имеет без предварительного перемешивания пенетрацию по ASTM в пределах 120—150°. Е. К.

55628 П. Негорючая изоляционная жидкость для электротехнических целей, напр. для заполнения трансформаторов, для кабелей или аналогичного оборудования. Принц, Брукман, Клауснер (Nichtbrennbare Isolierflüssigkeit für elektrotechnische Zwecke, z. B. für die Füllung von Transformatoren, Kabeln. od. dgl. Prinz Hans, Bruckmann Fritz, Claussner Paul) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 886322, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3300 (нем.)]

Предлагается изоляционная жидкость, состоящая из смеси 30—40 вес.% хлорированных углеводородов, в частности, гексахлорбутадиена и трансформаторного масла. Б. Э.

55629 П. Смазочные композиции, применяемые при механической обработке (Metal working lubricating compositions) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 716354, 6.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 2, 100 (англ.)]

Смазочная композиция состоит из воды и небольших кол-в растворимого в воде или диспергирующегося в ней неионизированного поверхностноактивного поли-халькоген-полиалкиленового компонента (халькогены: O, S, Se и Te), нитрита и буферного агента. Г. М.

55630 П. Производство консистентных смазок (Manufacture of grease) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 163471, 7.07.55

Предлагается метод изготовления безводн. консистентной смазки, в которой загущающий агент представляет собой целиком либо в основном мыло, или мыла щел.-зем. металлов жирных оксикислот. Смесь смазочного масла и загустителя нагревают до такой т-ры, при которой смесь полностью дегидратируется и мыло диспергируется в смазочном масле, образуя устойчивую колл. систему. Полученную гомог. смесь охлаждают до т-ры ~99° или ниже, после чего указанный состав пригоден для применения при высоких скоростях резания. Л. П.

55631 П. Очистка и обезвоживание отработанных смазочных масел путем нагревания. Михаэлис (Verfahren zur Reinigung und Entwässerung gebrauchter Schmieröle durch Erhitzen. Michaelis Paul) [Steinkohlenbergwerk Heinrich Robert A.-G.]. Пат. ФРГ 888441, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2313 (нем.)]

Предлагается очистка и обезвоживание отработанных масел с помощью нагрева и отстоя загрязнений. Масло нагревают до ~150°, в результате чего вязкость должна понизиться до E~1,4°, и горячим фильтруют. П. Э.

См. также: 53945, 53962, 54088, 54263—54266, 54290, 54291, 54829, 54845, 54852, 54853, 54949, 54975, 55492, 56353, 56823, 56925, 56973, 57063

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

55632. Алкилирование изобутана пропиленом под высоким давлением. Нап, Камингс, Дрикамер (High pressure alkylation of isobutane with propylene. Knap James E., Comings E. W., Drickamer H. G.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 4, 708—713 (англ.)

Алкилирование изобутана пропиленом в газовой фазе в лабор. установке непрерывного действия при 400° и давл. 280—1050 *ат* в присутствии 1,2,3-трихлорпропана и 1,2-дихлорпропана как инициаторов р-ции приводит к получению главным образом 2,2-диметилпентана (I) и 2-метилгексана (II) общий выход алкилата, а также изогептанов возрастает с повышением давления. Выход II при этом понижается. Показано, что р-ция

протекает по свободно-радикальному цепному механизму. Цепь инициируется радикалами, получающимися при термич. расщеплении галоидированных продуктов. Наблюдалось образование триптана в весьма небольших кол-вах. Н. П.

55633. **Разделение жидкостной экстракцией 2,6-лутидина, 3-пиколина и 4-пиколина. Карр, Шейбел** (Fractional liquid extraction of 2,6-lutidine, 3-picoline, and 4-picoline. Karr Andrew E., Scheibel Edwar G.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 8, 1583—1589 (англ.)

Рассматриваются основные данные по распределению смеси 2,6-лутидина (I), 3-пиколина (II), 4-пиколина (III) в несмешивающихся фазах и метод расчета разделения этих продуктов двухступенчатой жидкостной экстракцией в 10—15 секционных колоннах. В 1-й ступени для отделения I от смеси II и III применяется система: *н*-гексан — вода, во 2-й ступени для отделения II от III система: бензол — р-р NaH_2PO_4. На основании ряда опытов в делительной воронке выведена графич. зависимость коэфф.распределения (КР) каждого из этих в-в от т-ры процесса, pH р-ра, конц-ии соответствующего в-ва в воде. Найдено, что с повышением т-ры процесса КР I растет больше, чем КР II и III. Уменьшение КР для всех в-в в равной степени наблюдается с ростом их конц-ии в воде; эти данные затем используются для расчета непрерывной противоточной экстракции по методу Дженни (Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1939, **35**, 635). Непрерывное разделение испытывалось на смеси I—II в колонне из 7 секций и дало в легкой фазе I 89,2%, II 10,8%, а в тяжелой фазе I 8,7%, II 91,3%. Затем на смеси II—III в колонне из 9 секций получено в легкой фазе 92,9% II и 7,1% III, а в нижней фазе 85,7% III и 14,3% II. Чистота полученных продуктов 90—95%. Авторами разработана технологич. схема непрерывного производственного разделения экстракцией смеси I, II, III, где чистые продукты от соответствующего экстрагента отделяются в дистилляционных колоннах и экстрагенты опять поступают в цикл. Полученные продукты могут быть очищены фракционированным вымораживанием. Л. Ю.

55634 П. **Окисление органических соединений. Толенд** (Oxidation of organic compounds. Toland William G., Jr), [California Research Corp.]. Пат. США 2722547, 1.11 55

Органические в-ва, имеющие ⩾1 связи C — C и ⩾1 связи C — H, окисляют нагреванием с водорастворимым сульфатом, S и водой при т-ре >204°, но ниже критич. т-ры воды, под давлением, достаточным для того, чтобы часть воды находилась в жидкой фазе. Молярное отношение кол-ва сульфата к кол-ву органич. в-ва должно быть >1 : 1; молярное соотношение кол-ва органич. в-ва к кол-ву S>2 : 1. Б. Ф.

55635 П. **Способ получения кислородсодержащих органических соединений. Гемасмер, Эбель, Венцель** (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Gemassmer Alois, Ebel Arnold, Wenzel Wilhelm) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 894241, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2047 (нем.)]

Указанные органич. соединения получают в 2 стадии: через присоединение CO и H_2 к олефинам при нагревании под давлением в присутствии катализатора и через последующее каталитич. гидрирование в присутствии катализатора, пригодного для предшествующего присоединения, при нагревании под давлением и с применением H_2-цикла, в котором содержание CO очень мало, напр., меньше 0,1%. CO удаляют из H_2-цикла каталитич. р-цией с H_2 под давлением. Можно также перед гидрированием удалять CO, растворенный в продуктах р-ции 1-й стадии. В. У.

55636 П. **Способ этерификации** (Estérification sans coloration) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1063204, 30.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 477 (франц.)]

Этерификацию проводят в присутствии небольших кол-в одного или более окислов фосфора, фосфорных к-т или их солей. Так избегают окрашивания продукта, которое вызывается примесью серы, и получают относительно бесцветные продукты этерификации. В. К.

55637 П. **Разделение органических соединений. Харви** (Séparation de composés organiques. Harvey Philip G.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Франц. пат. 1079706, 02.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1204 (франц.)]

Смесь олефинов и (или) парафинов перегоняют в присутствии метанола, при этом значительные кол-ва олефинов и (или) парафинов отгоняются с метанолом в виде азеотропа. В. К.

55638 П. **Конверсия двуокиси углерода** (Conversion of carbon dioxide) [Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen]. Австрал. пат. 158359, 2.09.54

Метод синтеза алифатич. углеводородов, имеющих больше одного атома углерода и (или) кислородсодержащих органич. соединений, заключающийся в том, что газ синтеза, свободный от CO и содержащий CO_2 и H_2 в объемн. соотношении 0,2—1,5 : 1, пропускают при давл. 2—100 *атм*, 150—380° и объемной скорости 100—5000 *нм*^{3} на 1 *м*^{3} катализатора в 1 час над неподвижным или взвешенным в жидкой среде катализатором гидрирования CO, включающим металлы VIII группы периодической системы и щел. металлы в кол-ве 0,1—6 вес.%, считая на окись щел. металла. После удаления основного кол-ва образующейся воды непрореагировавший газ возвращают в цикл. Ю. Г.

55639 П. **Дегидрирование углеводородов. Ротели** (Dehydrogenation of hydrocarbons. Roetheli Bruno E.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 497952, 24.11.53

Предложен непрерывный способ дегидрирования парафинового углеводорода (I) в паровой фазе над слоем псевдоожиженного катализатора (К). Скорость движения паров I регулируется таким образом, чтобы время контакта I и К в зоне р-ции лежало в пределах 0,25—4 сек. Пары продукта дегидрирования I отводятся кверху от слоя К и подвергаются быстрому охлаждению путем смешения с восходящей струей холодного газа. После регенерации К в струе кислородсодержащего газа он возвращается горячим в зону р-ции. Н. Ж.

55640 П. **Способ каталитического получения жидких, преимущественно разветвленных углеводородов, из окиси углерода и водорода. Фишер, Пихлер, Цизекке** (Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, verzweigten Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Fischer Franz, Pichler Helmut, Ziesecke Karl-Heinz) [Studien- und Verwertungs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 897548, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1953, **126**, № 4, 923 (нем.)]

По способу, описанному в пат. ФРГ 890501 (РЖХим, 1956, 4750), проводят гидрирование CO над Th-содержащим катализатором в области давлений и т-р, с одной стороны, ограниченных линией, проведенной через точки 480°/10 *ат*, 425°/100 *ат* и 350°/1000 *ат*, а с другой стороны, 600°, с тем изменением, что для предотвращения образования CH_4 и других газообразных углеводородов при давлении выше 50 *ат* (и в особенности выше 100 *ат*) вышеуказанную температурную границу понижают на 10—100° (10—50°). Особенно активный Th-катализатор получают сушкой в

струе воздуха при т-ре выше 200° (в особенности 300—400°). В. У.

55641 П. Способ разделения диолефинов и парафинов, а также олефинов, путем перегонки. Штадельман, Бройх, Шёллиг (Verfahren zum Trennen von Diolefinen und Paraffinen und gegebenenfalls auch Olefinen durch Destillation. Stadelmann Sigmund, Broich Franz, Schöllig Alfred) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 895446, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4718 (нем.)]

Смеси жидких углеводородов перегоняют с прибавлением низших алкилированных аминов, лучше в присутствии такого кол-ва амина, которое лишь достаточно для образования азеотропной смеси. По этому способу разделяют смесь из 60% бутана и 40% бутадиена при помощи метиламина. В. У.

55642 П. Способ полимеризации газообразных олефинов. Гино (Verfahren zur Polymerisation gasförmiger Olefine. Guinot Henri) [Usines de Melle]. Пат. ФРГ 896044, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8901 (нем.)]

Газообразные олефины полимеризуют под давлением в присутствии содержащих воду к-т (напр., H_2SO_4); димеры и частично получающиеся спирты образуют азеотропную смесь с водой и отгоняются одновременно с высшими полимерами при продувании смеси перегретым водяным паром или инертным газом при нормальном или пониженном давлении. М. А.

55643 П. Получение триполимеров. Вильсон, Робисон, Смит (Préparation de tripolymères. Wilson Howard L., Robison Samuel B., Smith Winthrope C.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1073666, 28.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 962 (франц.)]

Смесь изобутилена, содержащую не менее 40% бутадиена от веса изобутилена и не менее 5% другого диолефина с 5—8 атомами C, полимеризуют при т-ре между 0° и —164° в присутствии растворенного катализатора Фриделя — Крафтса. Я. К.

55644 П. Процесс получения хлорфторуглеродов. Мьюттертис (Process for preparing chlorofluorocarbons by reacting carbon with chlorine and a fluoride of a monovalent element. Muetterties Earl L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2709184, 2709185, 24.05.55

Патентуется процесс получения хлорфторуглеродов взаимодействием хлора при т-ре $\geqslant$400° с неорганич. фторидом, в котором несколько атомов фтора присоединено к одному атому многовалентного металла, и углеродистым материалом, либо путем взаимодействия последнего и хлора при т-ре $\geqslant$300° с фторидом элемента I—А группы периодической системы. М. Р.

55645 П. Способ получения хлоруглерода C_4Cl_6 из хлоруглеводородов. Линде (Verfahren zur Herstellung des Chlorkohlenstoffes C_4Cl_6 aus Chlorkohlenwasserstoffen. Linde Werner) [Consortium für elektrochemische Industrie G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 890503, 21.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4718 (нем.)]

Хлоруглерод C_4Cl_6 получают из хлоруглеводородов поочередным или одновременным хлорированием и отщеплением HCl. Р-цию отщепления проводят отдельно от хлорирования, выполняемого в газовой фазе при нормальном или пониженном давлении и т-ре выше соответствующих т-р кипения. Газовую р-цию непосредственно заканчивают фракционированием таким образом, что высококипящая часть, еще не подвергшаяся расщеплению, конденсируется и возвращается обратно в реакционный аппарат, а низкокипящая часть отгоняется. Гексахлорбутилен, испаренный при 50 *мм*, пропускают над нагретым выше 210° $FeCl_3$-катализатором и перегоняют в колонне для фракционирования; полученный пентахлорбутадиен хлорируют затем до гептахлорбутилена и расщепляют в другой колонне для фракционирования. В. У.

55646 П. Процесс синтеза спиртов (Alcohol synthesis process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 709225, 19.05.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 116 (англ.)]

Процесс заключается в том, что олефины, CO, H_2 пропускают над катализатором карбонилирования в условиях образования альдегидов, удаляют катализатор карбонилирования, гидрируют продукт предпочтительно на активном в отношении сернистых соединений гидрирующем катализаторе. Спирты отгоняют, а высококипящие побочные продукты возвращают в зону гидрирования для получения дополнительного кол-ва спиртов. Ю. Г.

55647 П. Способ получения спиртов. Форбах, Вицель, Шёйерман (Verfahren zur Herstellung von Alkoholen. Vorbach Otto, Wietzel Gustav, Scheuermann Arno) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 877598, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1826 (нем.)]

Спирты получают р-цией их низших гомологов с CO и H_2 при нагревании и под давлением в присутствии металлов VIII группы периодической системы, способных к образованию карбонилов или их соединений в качестве катализаторов. При этом поддерживают такую т-ру и давление, чтобы р-ция проходила в жидкой фазе; в качестве катализаторов применяют металлы, активирующиеся прибавлением тяжелых металлов I группы и (или) их соединений, в особенности совместно с металлами V или VI группы и (или) их солей или окислов. Из CH_3OH с применением Co-AgJ-Bi-катализатора получают C_2H_5OH. В. У.

55648 П. Способ производства спиртов путем восстановления кетогрупп в оксосоединениях (Fremgangsmåde til fremstilling af alkoholer ved reduktion of karbonylgruppen i oksoforbindelser) [Løvens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted]. Дат. пат. 75602, 25.03.53

Патентуется способ произ-ва спиртов путем восстановления соединений, в которых CO-группа находится в конце цепи или связана с цепью, в состав которой входит остаток 1,1′,3′-триметилциклогексен-(2′)-ила-2. В цепи должны иметься по крайней мере две сопряженные C = C связи, сопряженные также с C = O-группой; несколько атомов H в цепи могут быть замещены на группу CH_3. Восстановлению могут подвергаться, напр., β-ионон (**I**), 9-(1′, 1′, 3′-триметил циклогексен-(2′)-ил-2′-3,7-диметилнонатетраен-2,4,6,8-аль-1 (**II**) или 12-(1′,1′,3′-триметилциклогексан-2′-ил-2′)-6,10-диметилдодекапентен-3,5,7,9,11-он-2 (**III**). Способ характеризуется применением в качестве восстановителя $LiAlH_4$, для чего LiH обрабатывают безводн. $AlCl_3$ в индиферентном р-рителе — эфире или диоксане и полученный р-р непосредственно используют в качестве восстановителя. Пример. К р-ру 4,0 *г* I в 60 *мл* безводн. эфира добавляют 22,0 *мл* эфирного р-ра 0,792 *г* $LiAlH_4$ (четырехкратный избыток). Через 12 час. комплексный алкоголят осторожно разлагают охлажденным р-ром ~100 *мл* H_2SO_4 в 100 *мл* воды, эфирный слой отделяют, а водн. слой несколько раз экстрагируют по 50 *мл* эфира. Соединенные эфирные р-ры промывают р-ром соды и водой, сушат безводн. Na_2SO_4. Эфир отгоняют; остаток (3,92 *г* вязкой массы) совместно с 6 *г* реактива Жирара (Thorpes Dictionary of Applied Chemistry, V, 536) растворяют в 60 *мл* абс. спирта и 6 *мл* лед. CH_3COOH и кипятят в течение 1 часа. По охлаждении добавляют 540 *мл* ледяной воды и соду в кол-ве, достаточном для нейтр-ции 90% взятой уксусной к-ты. Р-р экстрагируют три раза эфиром (по 200 *мл*). Объединенные вытяжки промывают р-ром

соды, водой и сушат (безводн. Na_2SO_4). Эфир отгоняют и получают в остатке 3,8 г β-ионона. К оставшемуся после экстрагирования эфиром водн. р-ру добавляют HCl-к-ту и 2 раза экстрагируют эфиром. После промывки и сушки экстракта эфир отгоняют. Получают 0,12 г остатка. При тщательном проведении всех операций получается почти теоретически возможный выход спирта. Аналогично 0,63 г II в 15 мл эфира восстанавливают 2,5 мг р-ра 0,09 г $LiAlH_4$ в эфире в течение 24 час. (в атмосфере азота) получают 70%-ный концентрат витамина А [УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 3250 А (ε 0,69)]. Восстановлением 0,7 г III в 20 мл эфира 3 мл эфирного р-ра, 0,108 г $LiAlH_4$ получают 0,04 г 12-(1′,1′,3′-триметилциклогексен-2′-ил 2′)-6,10-диметилдодекапентаен-3,5,7,9,11-ола-2′ [$\lambda_{макс}$(в сп.) 3520А (ε 1310)]. Б. Р.

55649 П. Способ каталитического получения высших спиртов. Мюллер-Кунради, Зёнксен (Verfahren zur katalytischen Herstellung von höheren Alkoholen. Müller-Cunradi Martin, Sönksen Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 877599, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1825—1826 (нем.)]

Высшие спирты, преимущественно изобутиловый спирт, получают из N_2-содержащих смесей С-окислов и H_2 при нагревании под давлением. Процесс ведут так, что сначала из указанной смеси газов получают CH_3OH в цикле с катализатором, преимущественно образующим CH_3OH; затем CH_3OH отделяют и вводят в спец. цикл, в котором известным образом при нагревании под давлением в присутствии аналогичного катализатора, содержащего щелочь, переводят CH_3OH в высшие спирты. Содержание N_2 в метанольном цикле поддерживается в пределах 50—60%. В. У.

55650 П. Усовершенствованный способ получения ненасыщенного карбинола (Procédé perfectionné de préparation d'un carbinol non saturé) [Glaxo Lab. Ltd]. Франц. пат. 1065511 26.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 965 (франц.)]

Для получения 3-метилоктадиен-4,6-ин-1-ола-3 вводят в р-цию кротонилиденацетон и ацетиленид натрия в присутствии жидкого NH_3 и безводн. соли (напр., $CaCl_2$, $AlCl_3$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgJ_2, их эфиратов, эфирата LiCl) или реактива Гриньяра RMgX (R — алкил или аралкил, содержащие <7 атомов С, X — Cl, Br или J). Л. Б.

55651 П. Способ получения этиленгликоля. Мюллер-Кунради, Пиро, Лоренц (Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol. Müller-Cunradi Martin, Pieroh Kurt, Lorenz Lothar) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 890945, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2048 (нем.)]

Взаимодействием CH_2O и CH_3OH получают формальдегиддиметилацеталь, который превращают нагреванием под давлением с CO и H_2 в присутствии катализатора в О-содержащие соединения (в том числе, монометиловый эфир этиленгликоля (I) и метоксиацетальдегиддиметилацеталь). Выделенный из смеси I путем гидрогенолиза подвергают расщеплению до этиленгликоля. В. У.

55652 П. Способ производства этиленгликоля и этиленхлоргидрина. Дейвис (Process of producing ethylene glycol. Davis Harold S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511996, 19.04.55

Цикличный метод получения этиленгликоля (I) заключается в пропускании окиси этилена (II) в водн. HCl; при этом образуются I и этиленхлоргидрин (III). Последний отгоняют от реакционной смеси, из остатка выделяют I. Отогнанный III обрабатывают известковым молоком, полученную при этом II возвращают в цикл. В случае применения метода для произ-ва III пропускают II в водн. р-р HCl, который содержит растворимые хлориды металлов. Конц-ия Cl^- в реакционной массе должна быть достаточной для того, чтобы свести к минимуму образование I. Приведена схема процесса. Б. Ф.

55653 П. Способ получения диолов. Холл, Лейси (Verfahren zur Herstellung von Diolen. Hall Reginald Harold, Lacey Richard Norman) [Distillers Co., Ltd]. Пат. ФРГ 894109, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2047—2048 (нем.)]

Диолы общей ф-лы $HOH_2C — C(R)(CH_2OR') — CH_2— — C(R)H — CH_2OH$ (R — CH_3 или этил; R′ — низший алкил с прямой углеродной цепью) получают р-цией замещ. акролеина общей ф-лы $CH_2 = CR — CHO$ с водн. разб. щелочью и низшим алифатич. спиртом с прямой С-цепью при умеренной т-ре. Полученный продукт, лучше с выделением его из смеси, подвергают каталитич. гидрированию. Выделение промежуточного продукта можно осуществить экстрагированием и перегонкой. Т-ра конденсации <50°; т-ра гидрирования 50—200° при давл. > 20 *ат*. Получены: 2-метоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диол, т. кип. 148,5—150°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4614; 2-этоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диол, т. кип. 154—155°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4568; 2-*н*-бутоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диол, т. кип. 164—165°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4553. Описанные диолы применяют в качестве пластификаторов и р-рителей. В. У.

55654 П. Получение метилата натрия. Толбот (Production of sodium methoxide. Talbot F.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 698282, 14.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6662 (англ.)]

Предлагается способ получения CH_3ONa взаимодействием NaOH и CH_3OH при отгонке смеси CH_3OH-H_2O (без фракционирования ее) и одновременном прибавлении свежего, безводн. CH_3OH в кол-ве, полностью компенсирующим CH_3OH, отогнанный и пошедшей на образование CH_3ONa. Молярное отношение CH_3OH : NaOH должно быть достаточным для получения перемешиваемой жидкой смеси (напр., от 4 : 1 до 2 : 1). При молярном соотношении 3 : 1 и отгонке от 6 до 7 *л* CH_3OH на 1 *г-моль* получают алкоголят с содержанием 1—2% свободной щелочи. При молярном соотношении 2,83 : 1 получают продукт, содержащий (в %): $NaOCH_3$ 94,6, NaOH 0,9, Na_2CO_3 1,2 и CH_3OH 3,3. С. Ю.

55655 П. Получение алкенильных эфиров. Бломквист (Preparation of alkenyl esters. Blomquist Alfred T.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 500715, 16.03.54

Реакций олефинов общей ф-лы $R(CH_3)C = CH_2$ (R — алкил не менее, чем с 2 атомами С) с CH_2O или параформальдегидом в присутствии CH_3COOH и перегонкой полученной смеси получают 3-алкил-3-бутенилацетат общей ф-лы $RC(= CH_2)CH_2CH_2OCOCH_3$. В частности, указано получение ацетата 2-(2,2-диметилпропил)-бутен-1-ола-4 из диизобутилена и параформальдегида в присутствии лед. CH_3COOH. В. У.

55656 П. Способ получения окиси этилена (Procédé pour la préparationd'oxyde d'éthylène) [Chemische Werke Huls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1079601, 1.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1205 (франц.)]

Окись этилена получают каталитич. окислением этилена или этиленсодержащих газов, O_2 или газом, содержащим O_2, при повышенной т-ре в присутствии Ag-катализаторов, нанесенных на носитель, состоящий из графита. В. К.

55657 П. Получение параформальдегида. МакЛейн (Formaldehyde condensation. MacLean Alexander F.) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 504605, 27.07.54

Способ произ-ва параформальдегида состоит в перегонке разб. водн. р-ра CH_2O под давл. 2,1—3,15 *ата*, снижении давления паров до 0,35—1,05 *ата* (0,35—0,7 *ата*), пропускании паров через ряд зон охлаждения (ЗО), в каждой из которых происходит частичная конденсация паров, удалении конденсата из каждой зоны с такой скоростью, чтобы время пребывания жидкости в ней было ≤ 1 сек. и в сумме конденсировалось $\geq 70\%$ паров. Конденсат после первой частичной конденсации (30—50% от веса паров) возвращают в зону перегонки под давлением (ЗПД) вместе с поступающим разб. р-ром CH_2O с последующим возвращением жидкости, полученной после второй частичной конденсации в ЗО (20—40 вес.%) в виде флегмы в ЗПД. Конденсат, полученный третьей частичной конденсацией паров в ЗО (10—30 вес.%), возвращают в ЗПД. Остающиеся пары подвергают полной конденсации и охлаждают. Приведена технологич. схема. Б. Ф.

55658 П. Эфиры оксиальдегидов (Ethers of hydroxy aldehydes) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 699075, 28.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 400 (англ.)]

Соединения ROCHR'CHR''CHO (R — аллил, алкилзамещ. аллил, циклогексилаллил или циннамил; R' — H, алкил или фенил; R'' — H или алкил), применяемые в качестве полупродуктов в произ-ве высококипящих сложных эфиров (р-рителей) и пластификаторов, получают с хорошими выходами р-цией соединений ф-лы CR' = CR''CHO с ROH в среде р-рителя (или избытка ROH) при т-ре $< 10°$ (0—10°) в присутствии щел. катализатора, с последующим выделением продукта р-ции из р-ра подкислением H_3PO_4 (при желании, после предварительной нейтр-ции органич. к-той) перегонкой под пониженным давлением и гидрированием в контролируемых условиях. Так, 170 *мл* $CH_2 = CHCHO$ вводят в течение 2 час. при —10° в смесь 425 *г* $CH_2 = CHCH_2OH$, 1,5 *г* NaOH и 1,5 *мл* воды, добавляют при перемешивании сначала 5 *мл* CH_3COOH, потом избыток (1,5 *г*) H_3PO_4; после быстрой перегонки в вакууме получают 140 *г* β-аллилоксипропионового альдегида (4-оксагептен-6-аля-1) (**I**), т. кип. 58°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4291 (семикарбазон, т. пл. 109°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 78—78,5°), превращаемого гидрированием с Pt (из PtO_2) в спирте при $\sim 20°$ в β-пропоксипропионовый альдегид (4-оксагептаналь-1) (**II**), т. кип. 88°/90 *мм*, $n^{20}D$ 1,41 (семикарбазон, т. пл. 130°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 100,5°). При обработке 57 *г* β-аллилпропионового альдегида 250 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* H_2SO_4 с последующей, спустя 24 часа, нейтр-цией смесью спирта с C_2H_5ONa и перегонкой в вакууме образуется диэтилацеталь 1,1-диэтокси-4-оксагептен-6, т. кип. 86°/1,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4219. Аналогично получены: 2-метил-**I**, т. кип. 103°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4288 (семикарбазон, т. пл. 87—88°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 72°), 3-метил-**I**, т. кип. 77°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4281 (семикарбазон, т. пл. 109—109,5°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 70°), 6-метил-**I**-6-аль-1, т. кип. 63°/9 *мм* (семикарбазон, т. пл. 110°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 77—78°) и 2-метил-**II**, т. кип. 65°/28 *мм*. $n^{20}D$ 1,41 (семикарбазон, т. пл. 108—108,5°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 71°), 3-метил-**II**, т. кип. 54°/16 *мм* (семикарбазон, т. пл. 88°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 54—55°) и 6-метил-**II**, т. кип. 65°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4118 (семикарбазон, т. пл. 118°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 80°). Я. К.

55659 П. Производство 2,4,4-триметилпентаналя. Гассон, Уайлд, Миллидж (Manufacture of 2,4,4-trimethylpentanal. Gasson E. J., Wild A. M., Millidge A. F.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 690383, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 7050 (англ.)]

Изомеризацию 1,2-эпокси-2,4,4-триметилпентана (**I**) в присутствии инертных р-рителей или без них проводят периодически или непрерывно используя кислые в-ва, напр. хлориды Fe^{3+}, Zn, Sn, Al или Ti, BF_3, активированные к-той, кремнезем или H-ионообменный материал. Р-цию осуществляют при 20—80° в отсутствии воздуха. 50 *г* перегнанного **I** в 250 *мл* циклогексана (**II**) смешивают в атмосфере N_2 или CO_2 с 5 *г* порошкообразного безводн. $FeCl_3$, нагревают с обратным холодильником при 80°, охлаждают и после удаления р-рителя перегоняют при 62,5°/50 *мм* 2,4,4-триметилпентаналь (**III**), выход 91%. При нагревании **I** в течение 30 мин. при 70° с 5 *г* фуллеровой земли, промытой к-той, выход **III** 58%. Нагревая ≤ 25 *мл* **I** и 100 *мл* C_6H_6 с обратным холодильником при 70° получают 88% **III**. 25 *мл* **I** и 75 *мл* **II** перемешивают с 2,5 *г* порошкообразного безводн. $ZnCl_2$ 30 мин. при 30° в атмосфере N_2, получают 72% **III**; выход не меняется, если нагревание производят 15 мин. при 70°. В присутствии C_6H_6 в аналогичных условиях выход 82% при 20° и 84% при 70°. Если в качестве р-рителя применяют диизобутилен, то при 20° р-ция проходит медленно, но заканчивается после 15 мин. нагревания при 70°, выход **III** 88%. Перемешивая 100 *мл* 25%-ного р-ра **I** в **II** с различными катализаторами в атмосфере N_2 при т-ре 20° получают следующие выходы **III**: с 2,5 *г* $SnCl_4$ 75%, с эфиратом BF_3 55%, с 2,5 *г* $TiCl_4$ 60% **III**. Аналогично 25 *мл* **I**, содержащего 93% α-изомера, перемешивают при 20° с 0,5 *г* безводн. $FeCl_3$ и нагревают 15 мин. с обратным холодильником при 70°, получают 21%-ный выход **III**. Неразб. **I** с $ZnCl_2$ в тех же условиях дает 25%-ный выход. 25 *мл* р-ра **I** в **II** (25 *мл* **I** в 100 *мл*) с 0,5 *г* $SnBr_4$ через 15 мин. при т-ре 20° образует **I** с выходом 76%, дополнительным 15 мин. нагреванием при 70° выход повышают до 79°. Р-р 25 *мл* **I** в 75 *мл* **II** обрабатывают 5 мин. при 50° $AlCl_3$ в атмосфере, не содержащей O_2. Выход **III** 30,7%. Б. Ф.

55660 П. Способ получения диальдегидов О-алкилированной яблочной кислоты. Штолль, Юккер, Линденман (Förfarande för framställning av O-alkyl-äppelsyra-dialdehyder. Stoll A., Jucker E., Lindenmann A.) [Sandoz Akt.-Ges.]. Швед. пат. 151737, 4.10.55

Диальдегиды общей ф-лы OHCCH(OR)CH_2CHO, где R — алкил с 1—4 атомами C, получают путем кислотного гидролиза 2,3,5-триалкокситетрагидрофуранов общей ф-лы ROCHCH$_2$CH(OR)CH(OR)O (кольцо). Б. Ф.

55661 П. Способ получения высших полиеналей (Verfahren zur Herstellung höhermolekularer Polyenale) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927627, 12.05.55

Ацетальдегид конденсируют в жидкой фазе (предпочтительно в отсутствие р-рителей) и при необходимости под давлением в присутствии вторичных органич. оснований или их солей при т-ре $< 100°$. Напр., 156 вес. ч. 98—100%-ного ацетальдегида смешивают с 4 вес. ч. пиперидина, нейтрализуют уксусной к-той, поддерживая т-ру 15—20°; после прекращения выделения тепла вновь вводят такое же кол-во катализатора. После вторичной нейтр-ции при 25° смесь оставляют стоять 16 час. при 15—20°, выпавший кристаллич. осадок отфильтровывают и промывают CH_3OH. Образующиеся полиенали трудно растворимы в органич. р-рителях и могут быть превращены гидрированием в насыщ. альдегиды или спирты. В качестве катализатора можно применять также соль пиперидина и кротоновой, муравьиной, масляной или аналогичных кислот. А. Ж.

55662 П. Способ получения аминокетонов. Реппе, Ритценталер (Verfahren zur Herstellung von Aminoketonen. Reppe Walter, Ritzenthaler Bernhard) [Badische Anilin-

und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 897565, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 18, 4038 (нем.)]

Проводят р-цию между C_2H_2 и NH_3 или соединениями, содержащими NH- или NH_2-группы, в присутствии тяжелых металлов I и II групп и полученные соединения общей ф-лы $R'R''NCH(CH_3)C \equiv CH$ (R' и R''— H-атомы, алкилы, циклоалкилы, аралкилы, арилы или остатки гетероциклич. соед.) обрабатывают в кислой среде Hg-солями. Так, 3-диэтиламинобутанон-2 (т. кип. 168°) получают действием C_2H_2 на $NH(C_2H_5)_2$, согласно герм. пат. 730850, и обработкой продукта р-ции HgO в 50%-ной H_2SO_4. Аналогично получают: 3-дициклогексиламинобутанон-2, т. пл. 66°, т. кип. 152—155°/9 *мм*; 3-диметиламинопропанон-2, т. кип. 83—85°; 3-диэтиламинопропанон-2, т. кип. 118—120°; 2-бутиламинобутанон-3, т. кип. 74—76°/18 *мм*; 2-фениламинобутанон-3, т. пл. 40°; 2-циклогексиламинобутанон-3, т. кип. 72—75°/2 *мм*. Я. К.

55663 П. Производство алифатических кислот. Гино (Manufacture of aliphatic acids. Guinot Henri M.) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Канад. пат. 503462, 1.06.54

Алифатические карбоновые к-ты получают окислением соответствующих альдегидов в жидкой фазе O_2-содержащими газами (содержание O_2 в газах ниже содержания его в воздухе) в присутствии катализаторов при повышенной т-ре. В частности уксусную к-ту получают окислением ацетальдегида в жидкой фазе, при непрерывной подаче CH_3CHO в реагирующую смесь (CH_3CHO, CH_3COOH и Mn-ацетат) и одновременной подаче воздуха, разбавленного отходящими газами при т-ре 30—80°. Подача газов и CH_3CHO ведется так, чтобы весь подаваемый CH_3CHO окислялся и вся образовавшаяся CH_3COOH удалялась из реактора с отходящими газами при постоянном объеме жидкости в реакторе. Отходящие газы охлаждают, отделяют от конденсата и частично возвращают для разбавления воздуха. Конденсат обезвоживается азеотропной дистилляцией. Приводится технологич. схема. Н. П.

55664 П. Способ получения карбоновых кислот. Акройд (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren. Ackroyd Norvik) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Пат. ФРГ 887497, 24.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4270 (нем.)]

Способ получения карбоновых к-т общих формул $(R_1)(R_2)CHCOOH$ или $(R_1)(R_2)CHCH_2COOH$ окислением первичных спиртов $C_7 - C_{13}$ общей ф-лы $(R_1)(R_2)CHCH_2CH_2OH$ при т-ре <50° 50%-ной (лучше 70—75%-ной) HNO_3 в присутствии >0,1 вес.% (лучше 5—10) окислов азота. Так, 3,5,5-триметилгексанол-1 при 28—32° дает 2,4,4-триметилпентановую к-ту, т. кип. 114—116°/14 *мм* и 3,5,5-триметилгексановую к-ту с т. кип. 124—125°/14 *мм*, как побочный продукт получают 3,5,5-триметилгексилнитрат. Эти к-ты применяют для приготовления эфиров, их Pb- и Co-соли могут применяться как сиккативы. З. М.

55665 П. Получение спиртов и карбоновых кислот из кислородсодержащих органических соединений (Production of alcohols and organic acids from oxygenated organic compounds) [The Standard Oil and Gas Co.]. Англ. пат. 694962, 29.07.53 [Petroleum, 1954, **17**, № 7, 269 (англ.)]

Соотношение спиртов и карбоновых к-т в водн. смеси, содержащей их вместе с альдегидами и кетонами, повышается обработкой смеси CO_2 или смесью CO_2 с H_2 (кол-во H_2 берется различным в зависимости от желания получить к-ты или спирты) в присутствии катализатора синтеза углеводородов (Fe) при 250—315° под давлением 25—35 *ат*, но не проводя в действительности синтеза углеводородов. В. У.

55666 П. Способ получения муравьиной кислоты из формиата кальция. Хейнцлер (Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure aus Kalziumformiat. Heinzler Josef) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 765517, 15.03.54

Муравьиную к-ту (I) получают р-цией $(HCOO)_2Ca$ (II) с HCl или газами, содержащими HCl, при низкой т-ре в присутствии воды, в кол-ве, способствующем образованию гидрата $CaCl_2$ в легкофильтруемой форме; I дистиллируют в вакууме и полученную HCOOH, еще содержащую HCl, перегоняют над II, возвращая остаток в процесс. Полученный кристаллич. гидрат $CaCl_2$ промывают конц. HCl (к-той), и кислый фильтрат используют в следующих опытах. 144 ч. воды насыщают при охлаждении HCl и вносят 520 ч. 100%-ного II; смесь фильтруют, дистилляцией фильтрата в вакууме получают ~87%-ную I, содержащую ~4% HCl. Повторной вакуумдистилляцией над II получают 90%-ную I, не содержащую HCl. Отфильтрованный от реакционной смеси $CaCl_2$, содержащий ~4% I, промывают небольшим кол-вом конц. HCl (к-той) и промывную воду используют в последующих загрузках. А.Е.-С.

55667 П. Способ получения дикарбоновых кислот или их солей. Маннес, Пак (Verfahren zur Herstellung von dicarbonsauren Salzen bzw. Dicarbonsäuren. Mannes Ludwig, Pack Walter) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 889743, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 9, 2050 (нем.)]

Доп. к герм. пат. 745265 состоит в том, что в качестве исходных в-в, вместо предусмотренных основным патентом оксиальдегидов и альдегидокарбоновых к-т или их эфиров, применяют многоатомные спирты, получаемые восстановлением указанных соединений, которые, как и в основном патенте, обрабатывают $CO + H_2$ при 220—380° (также под повышенным давлением) в присутствии катализаторов из тяжелых металлов. Я. К.

55668 П. Способ концентрирования уксусной кислоты. Шнегг (Verfahren zum Konzentrieren von Essigsäure. Schnegg Robert) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. ФРГ 877604, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 9, 2050 (нем.)]

CH_3COOH концентрируют экстракцией органич. р-рителем, напр. $CH_3COOC_2H_5$, и обработкой экстракта перед перегонкой очень конц. р-ром соли, которая в CH_3COOH растворяется легко, а в экстрагирующем р-рителе нерастворима, напр.: CH_3COONa, NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4, $NaNO_3$, Na-фосфат, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$. В. У.

55669 П. Получение хлорангидрида трихлоруксусной кислоты. Харт, Матесон (Production of trichloroacetyl chloride. Hart Edwin J., Matheson Max Smith) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 502291, 11.05.54

Хлорангидрид трихлоруксусной к-ты получают из тетрахлорэтилена (I) барботированием газообразного O_2 и Cl_2 через I в присутствии 0,1—5% (0,75—1,25%) растворенной перекиси (II) (перекиси бензоила) при т-ре смеси, достаточной для разложения II (~70°); соотношение объемов $Cl_2 : O_2$ равно 1—20% (7,5—12,5%). В. У.

55670 П. Производство ангидридов дикарбоновых кислот. Рид, Бреслер (Production of dicarboxylic acid anhydrides. Reid John C., Bressler George H.) [The Atlantic Refining Co.]. Пат. США 2719853, 04.10.55

Способ произ-ва состоит в контактировании паров, полученных при крекинге нефти и содержащих значительное кол-во ненасыщ. алифатич. углеводородов, в смеси с газами, содержащими O_2, с нагретым катализатором, состоящим главным образом из арсената ванадия. Б. Ф.

55671 П. Способ получения производных замещенных акриловых кислот. Суннен (Förfarande

för framställning av substituerade akrylsyraföreningar Sundien G.) [Teips Kemiske Fabrik.] Швед. пат. 150580, 05.07.55

Способ получения производных замещ. акриловых к-т р-цией α-замещ. алкинов общий ф-лы R′C≡CC(R″)-(R‴) (Y), где R′, R″ и R‴ — H, алкил, или арил; Y — галоид, окси-, диалкиламино-, триалкиламоний-окси-, или алкоксигруппа, с окисью углерода (или в-вом, отщепляющим CO) и в-вом, содержащим подвижный атом, H, отличается тем, что р-цию проводят в таких условиях и в присутствии такого кол-ва H_2, чтобы к 1 молю α-замещ. алкина присоединялось в основном два атома H и тройная связь превращалась в двойную, а заместитель Y отщеплялся в виде HY. При этом образуются производные замещ. акриловой к-ты общей ф-лы $R'CH_2C(COX)=C(R'')R'''$, где X — остаток в-ва, содержавшего подвижный атом H. Б. Ф.

55672 П. Способ получения эфиров карбоновых кислот. Адам, Тришман (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern. Adam Karl, Trieschmann Hans-Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 890792, 21.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8223 (нем.)

Указанные эфиры получают р-цией между карбоновой к-той и эфиром хлоругольной к-ты в присутствии тонкоизмельченных Cu, Fe, Pd, или третич. амина, напр. C_5H_5N и т. п. Так, в смесь 128 ч. гексагидробензойной к-ты и 0,5 ч. C_5H_5N вводят в течение 2 час. при 90—160° 120 ч. *бис*-хлоругольного эфира 1,4-бутандиола; спустя 30 мин. поднимают т-ру до 150° и фракционируют, получая наряду с 26 ч. 1,4-дихлорбутана и 32 ч. гексагидробензойной к-ты, 139 ч. *бис*-гексагидробензойного эфира 1,4-бутандиола, т. кип. 188°/1,5 *мм*. Аналогично, нагреванием C_6H_5COOH с 4-хлорбутиловым эфиром хлоругольной к-ты при 125—135° в присутствии Cu-порошка, получен 4-хлорбутиловый эфир бензойной к-ты, т. кип. 157°/1 *мм*. Получены также вторичный бутиловый эфир уксусной к-ты и ди-*н*-бутиловый эфир адипиновой к-ты, т. кип. 184°/10 *мм*. Я. К.

55673 П. Способ получения эфиров α, β-ненасыщенных карбоновых кислот из эфиров β-галоидкарбоновых кислот (Process for the manufacture of α, β-unsaturated carboxylic acid esters from β-halogen carboxylic acid esters) [Ciba, Ltd.]. Англ. пат. 698264, 14.10.53

Указанные эфиры получают обработкой эфиров β-галоидкарбоновых к-т алифатич. третичными аминами, не содержащими оксигруппы. В качестве исходных эфиров β-галоидкарбоновых к-т применяют этиловые, изопропиловые или бутиловые эфиры β-хлорпропионовой (I) β-фенил-β-хлорпропионовой, β-фурил-β-хлорпропионовой, β-хлормасляной и β-хлоризомасляной к-т, а также их соответствующие броманалоги. Третичные амины применяют или одни, или в смеси с неорганич. основаниями: NH_4OH, гидроокисями щел. или щел.-зем. металлов или карбонатами щел. металлов, напр. NaOH, KOH, Na_2CO_3 и K_2CO_3. Третичные амины могут содержать 3—30 (преимущественно 3—9) атомов C (триметиламин, триэтиламин (II), трипропиламин (III), триизопропиламин, трибутиламин (IV) и триоктиламин) Обработку проводят в присутствии или отсутствии воды или органич. р-рителя, преимущественно при 70—100°, и в присутствии небольшого кол-ва ингибитора полимеризации, напр. гидрохинона (V). Смесь этилового эфира I, II, воды и небольшого кол-ва V кипятят при 80°, из полученной смеси после соответствующей обработки выделяют перегонкой этилакрилат; вместо II, можно применять III. Аналогично из изопропилового эфира I, II или IV, воды и V получают изопропилакрилат; из бутилового эфира I и II — бутилакрилат; из эфиров I с 2,6,8-триметилнонил-4-олом или циклогексанолом, II, воды и V нагреванием при 90° — соответствующие эфиры акриловой к-ты; из этилового эфира I, II, 30%-ного р-ра NaOH и V при 80° — этилакрилат; из бутилового эфира β-хлор-α-метилпропионовой к-ты, II, воды и V при 80—90° — бутилметакрилат. В. У.

55674 П. Способ получения амидов алициклических карбоновых кислот. Утцингер (New amides of alicyclic carboxylic acids and process for their production. Utzinger Gustav Eduard). Пат. США 2677705, 4.05.54

Амиды алициклич. карбоновых к-т общей ф-лы $R'CH_2 - C{=}CH - COCH\,(CONR''R''')\,C\,(RR')\,CH_2\,(R -$ алкил; R′ — H или низший алкил; R″ — H, низший алкил или низший алкенил; R‴ — H, низший алкил, низший алкенил или толил) получают нагреванием α,β-ненасыщ. алифатич. кетонов общей ф-лы $RR'C = CH - CO - CH_2 - R'$ в присутствии щел. конденсирующих средств с амидами ацилуксусной к-ты общей ф-лы $CH_3CO - CH_2CO - NR''R'''$. В. У.

55675 П. Синтез α-ациламино-β,β-диметилакриловой кислоты. Мозинго, Фолкерс (Synthesis of α-acylamido-β,β-dimethylacrylic acid. Mozingo Ralph, Folkers Karl) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 500358, 2.03.54

Реакцией α-амино-β-метоксиизовалериановой к-ты (I) со смесью водн. р-ра щел. соли низшей алифатич. карбоновой к-ты и соответствующего ей ангидрида получают соответствующую α-ациламино-β, β-диметилакриловую к-ту. Приведено получение α-ацетамино-β,β-диметилакриловой к-ты из I, Na-ацетата и $(CH_3CO)_2O$. В. У.

55676 П. Получение N-замещенных формамида. Джакино (Preparation of N substituted formamides. Giachino Marcello T.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2677706, 4.05.54

N-замещ. формамида общей ф-лы $HCON(CH_3)R$ (R—H или CH_3) получают р-цией $NH_2(CH_3)$, $NH(CH_3)_2$, смесей $NH_2(CH_3)$ и $NH(CH_3)_2$, $NH_2(CH_3)$ и $N(CH_3)_3$, $NH(CH_3)_2$ и $N(CH_3)_3$, $NH_2(CH_3)$ с $NH(CH_3)_2$ и $N(CH_3)_3$ с CO в присутствии катализатора — CuCl, $CuCl_2$, NH_4Cl, K-ацетата или BF_3; р-цию ведут при 50—300° под давл. 63—950 *ат*. В. У.

55677 П. Способ получения амидов ацетоуксусной кислоты (Procédé de préparation d'amides de l'acide acétoacétique) [British Industrial Solvents, Ltd.]. Франц. 1062171, 20.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 467 (франц.)

Вводят в р-цию ароматич. амин, неактивный в обычных условиях, и дикетен в присутствии третичного амина или его соли со слабой к-той. О. С.

55678 П. Способ получения α, α-диэтил-β-метилсукцинимидов. Миллер, Лонг (Sätt att framställa α, α-dietyl-β-methylsuccinimider. Miller C. A., Long L. M.) [Parke, Davis and Co.]. Швед. пат. 144566, 23.03.54

Вещества общей ф-лы $(C_2H_5)_2CCON(R)COCHCH_3$, где R — H или CH_3, получают р-цией α,α-диэтил-β-метилянтарной к-ты или ее ангидрида с NH_3 или CH_3NH_2 с последующим нагреванием полученных промежуточных продуктов при 100—350°. Б. Ф.

55679 П. Способ получения N-этил-α,α-диметилсукцинимида. Миллер, Лонг (Sätt att framstalla N-etyl-α,α-dimetylsuccinimid Miller C. A., Long L. M.) [Parke, Davis and Co.]. Швед. пат. 144563, 23.03.54

N-этил-α,α-диметилсукцинимид получают р-цией α,α-диметилянтарной к-ты или ее ангидрида с этиламином с последующим нагреванием реакционной смеси при 100—350°. Б. Ф.

55680 П. Получение азосоединений. Андерсон (Preparation of azo compounds. Anderson Arthur William). [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2711405, 21.06.55

Азосоединения, у которых атомы N азогруппы связаны с различными третичными атомами C, каждый из которых в свою очередь связан с циангруппой, получают растворением α-аминосоединений общей ф-лы $R(R')C(CN)NH_2$ (R и R' — остаток углеводорода или алкоксиуглеводорода) в водн. р-ре с щел. или щел.-зем. солями гипогалоидных к-т при т-ре ниже 10° и выделением из р-ра полученного продукта р-ции. В. У.

55681 П. Способ стабилизации гидразина и гидразингидрата, а также смесей их со спиртами или водой. Майкл, Хейгер (Process of stabilizing hydrazine and hydrazine hydrate and mixtures of either of them with alcohols or water. Michel Josef M., Hager Karl F.) [U. S. A. as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2680066, 1.06.54

N_2H_4, $N_2H_4 \cdot H_2O$ и смеси их с водой и спиртами стабилизуют против действия Fe прибавлением небольшого кол-ва стабилизатора общей ф-лы $RSO_2NH - -C_nH_{2n}-COOR'$ (R' — насыщ. C_{12-18} — углеводородный остаток; R' — H, Na, K, NH_4 или остаток анилина, циклогексиламина или метиламина). В. У.

55682 П. Способ получения метилен-*бис*-(амида хлорпропионовой кислоты). Хейзенберг, Клейне, Лоц (Verfahren zur Herstellung von Methylen-bis-chlorpropionsäureamid. Heisenberg Erwin, Kleine Johannes, Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 886906, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4740 (нем.)]

Конденсацией акрилонитрила с CH_2O и HCl в присутствии паров воды в газовой фазе при 380—400°, лучше в присутствии Al_2O_3 и в особенности в смеси с BPO_4, получают метилен-*бис*-(амид хлорпропионовой к-ты), $(ClCH_2CH_2CONH)_2CH_2$ (I), т. пл. 198°. Вместо CH_2O и HCl можно применять $ClCH_2COOH$, разлагающуюся при указанной т-ре р-ции с их образованием. I при обработке жидким NH_3 превращается в соответствующие амин и диамин. I применяют в качестве промежуточных продуктов для пластич. масс. В. У.

55683 П. Замещенные этилендиамины и их получение. Говард (Substituted ethylenediamines and preparation of the same. Howard Kenneth L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508314, 21.12.54

Патентуются соединения общей ф-лы $X\text{-}C_6H_4CH_2N(ZY)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (X и Y — H, или галоид, причем по меньшей мере один из них галоид, а Z — гетероциклич. азотистое кольцо) и способ их получения, заключающийся в нагревании хлористого бензила или его галоидопроизводного с соединением общей ф-лы $YZNHCH_2CH_2N(CH_3)_2$, где Y и Z имеют вышеуказанные значения и, в частности, Z соответствует остатку пиримидина — C = NCH = CHCH — N(Y). Я. К.

55684 П. Акрилонитрил (Acrylonitrile) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 703587, 3.02.54 [J. Appl. Chem. 1954, **4**, № 6, 722—723 (англ.)]

Катализатор (К), применяемый при произ-ве акрилонитрила (I) усовершенствованным непрерывным способом р-цией HCN с избытком C_2H_2 (напр., 10 ч. C_2H_2 на 1 ч. HCN) при 0—200° (80°) в присутствии водн. р-ра **К**, содержит CuCl и NH_4Cl в заранее определенном отношении. pH р-ра К поддерживают <7 (6) постоянным прибавлением водн. HCl. Напр., в качестве К применяют р-р, содержащий 300 ч. CuCl, 100 ч. NH_4Cl и 5 ч. конц. HCl в 400 ч. воды, к которому добавлено 10 ч. Cu-порошка. В процессе р-ции соотношение кол-в CuCl и NH_4Cl сохраняют постоянным и активность К поддерживают периодич. удалением части К и одновременным добавлением CuCl или другого Cu-соединения. 213 *кг* HCN 2120 *кг* C_2H_2 пропускают при pH 1 в р-р, содержащий 253 ч. CuCl, 116 ч. NH_4Cl, 213 ч. воды и водн. р-р HCl при 90°, избыток C_2H_2 (1857 *кг* в 1 день) используют повторно. Каждый час удаляют ~200 *мл* р-ра К и прибавляют эквивалентное кол-во CuCl. В начале проведения процесса получают 327 *кг* I в день, через 41 день производительность снижается до 322 *кг* в 1 день. Если соотношение CuCl : NH_4Cl не поддерживают постоянным, то уже через 7 дней выход I заметно падает. Б. Ф.

55685 П. Способ пиролиза диацилцианидов. Рейтер, Смит (Method for the pyrolysis of diacyl cyanides. Reuter Louis F., Smith Richard D.) [The B. F., Goodrich Co.]. Пат. США 2663725, 22.12.53

При получении мономерного 1,1-дицианэтилена или его низших 2-замещенных гомологов пирогенетич. расщеплением диацилцианидов в паровой фазе при 300—800° предлагается стадия, заключающаяся в быстром охлаждении горячих продуктов пиролиза (I) противотоком холодной инертной жидкости (II), содержащей ароматич. соединения. Соотношение II : I не менее 50 : 1. II должно иметь т-ру не выше комнатной. Н. П.

55686 П. Получение нитрилов (Production of nitriles) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 700184, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 391—392 (англ.)]

Нитрилы получают с хорошими выходами действием NH_3 на спирты или альдегиды при 300—500° в присутствии осажденного ZnS-катализатора (также на соответствующем носителе). Напр., $C_7H_{15}OH$ и NH_3 пропускают в течение 195 мин. при 440—460° со скоростью 1,1 и 1,44 моля/час соответственно над 250 *мг* катализатора из ZnS на измельченной пемзе (с размером частиц 3—5 *мм*). Продукт р-ции (350 *г*) при перегонке дает 257 *г* $C_6H_{13}CN$ (выход 60%). Для получения катализатора 200 *г* ZnS превращают в пасту с водой, добавляют измельченную пемзу и перемешивают до тех пор, пока частицы не будут слипаться, после чего полученные гранулы высушивают, медленно нагревая их при 440—460° в струе N_2. Я. К.

55687 П. Способ получения алифатических динитрилов (Procedimento per la produzione di dinitrili alifactici mediante cianurazione) [Società per Azioni Clyon]. Швейц. пат. 290889, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2050 (нем.)

Алифатические динитрилы, содержащие 4—10 атомов C, получают нагреванием алифатич. дигалоидных соединений со щел. цианидами при т-ре ниже 150° в автоклаве под давлением с применением в качестве р-рителя тетрагидрофурана, который по частям добавляют во время р-ции. Пример: получение адипонитрила из 1,4-дихлорбутана и NaCN. В. У.

55688 П. Способ и аппаратура для производства цианистого водорода (Procédé et appareilage pour la production d'acide cyanhydrique) [Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1058652, 18.03.54 [Chemie et industrie, 1954, **71**, № 5, 969—970 (франц.)

Экстрагируют водой смесь твердых синтетич. продуктов, содержащих цианиды и карбонаты щел. металлов, древесный уголь и тонкоизмельченное железо; полученный экстракт разлагают для получения повышенного выхода чистого HCN. Я. К.

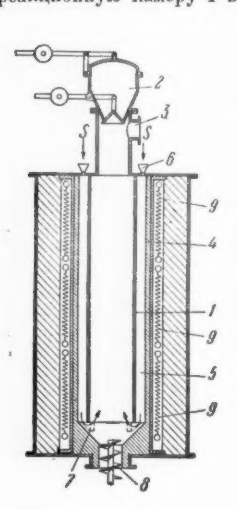
55689 П. Способ получения тетрамера цианистого водорода. Картер (Making HCN tetramer. Carter Don E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2722540, 1.11.55

Усовершенствование способа полимеризации HCN

в его тетрамер состоит в том, что в качестве катализатора применяют NH_4OH. Б. Ф.

55690 П. Получение сероуглерода. Легелер (Herstellung von Schwefelkohlenstoff. Legeler Eberhard) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ФРГ 743003, 20.03.54

Предложена вертикальная печь для получения CS_2 из древесного угля и S, представляющая вертикальную реакционную камеру *1* в виде трубы или шахты из керамич. или т. п. стойкого к действию паров S материала с загрузочным бункером *2* для древесного угля и выпускным отверстием *3* для отвода CS_2. Камера *1* наглухо закреплена в трубе большего диаметра *4*, образуя пространство *5*, служащее для испарения S или перегрева паров S, поступающей в *5* в расплавленном виде через загрузочные отверстия *6*. Для удлинения пути прохождения паров S через *5*, последнее может быть заполнено насадкой или углеродистым материалом. Нижний конец трубы *4* имеет конич. форму *7*, под которой предусмотрено приспособление *8* для удаления шлака, образующегося в камере *1*. Вдоль всей длины наружной поверхности трубы *4* установлены один или несколько раздельных электрич. обогревателей *9*, благодаря которым содержимое камеры *1* может быть нагрето до необходимой т-ры (~900°); достижение последней ускоряется введением в *1* небольшого кол-ва воздуха или O_2. Описанная печь отличается от существующих печей большей производительностью, так как питание ее реакционной камеры парами S может быть значительно усилено, по сравнению с существующими печами, без риска снижения т-ры внутри *1*. На крупнозаводских установках вместо электрич. обогрева можно применять обогрев топочными газами, но при этом необходимо предотвратить чрезмерный нагрев верхней части *5*. Печь может быть приспособлена и для непрерывной работы. Я. К.



55691 П. Способ получения перхлорметилмеркаптана. Йонас (Verfahren zur Herstellung von Perchlormethylmercaptan. Jonas Heinz) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 910297, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10583 (нем.)]

Перхлорметилмеркаптан CCl_3SCl получают взаимодействием CS_2 и Cl_2 на холоду в присутствии водн. SO_2 или нейтр. (или кислых) сульфитов щел. или щел.-зем. металлов при т-ре ниже 10°. Полученное масло фракционируют; выход 90%. Промежуточный продукт для получения красителей, средств борьбы с вредителями и фармацевтич. продуктов. Ю. В.

55692 П. Получение органических соединений серы из олефинов и сероводорода. Микешка, Иби. Способ получения меркаптанов. Микешка (Preparation of organic sulfur compounds from an olefin and hydrogen sulfide. Mikeska Louis A., Eby Lawrence T. Process for preparing mercaptans. Mikeska Louis A.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 501697, 501698, 20.04.54

Меркаптаны получают взаимодействием олефина (в частности, третичного олефина) с H_2S в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса (в частности, $AlCl_3$ или BF_3), предварительно, до контакта с олефином, дезактивированного обработкой H_2S (пат. 501697). Меркаптаны также получают р-цией олефина с H_2S в отсутствие окислителей под каталитич. действием $SnCl_4$ при т-ре ~25° (пат. 501698). В частности, для получения меркаптанов с SH-группой не при конечном атоме С олефин смешивают с H_2S в кол-ве, достаточном для конденсации, и смесь выдерживают при т-ре ниже 90° в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса (в частности, $SnCl_4$). Я. К.

55693 П. Способ получения диметилсульфоксида. Веттерхольм, Фоссан (Sätt vid framställning av dimetylsulfoxid. Wetterholm G. A., Fossan K. R.) [Nitroglycerin AB]. Швед. пат. 151609, 27.09.55

Способ получения диметилсульфоксида окислением диметилсульфида O_2 или газами, содержащими O_2 в присутствии (в качестве катализаторов) смеси окислов азота NO, NO_2, N_2O_3 и N_2O_4, отличается тем, что окисление проводят к жидкой фазе. Приведена схема аппарата. Б. Ф.

55694 П. Металлорганические соединения. Герман (Composés organo-métalliques. Herman Daniel F.) [Titan Co. Inc.]. Франц. пат. 1049573, 30.12.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 7, 583 (франц.)]

Способ состоит в действии титаналкилов на органич. к-ту с удалением получающегося спирта перегонкой в вакууме. Величина остаточного давления подбирается таким образом, чтобы полученный продукт не разлагался. Л. Б.

55695 П. Способ производства 2-оксиэтилгидразина. Гевер, О'Киф (Procédé de fabrication de l'hydroxy-2-éthylhydrazine. Gever Gabriel, O'Keefe Charles J.) [Eaton Lab., Inc.]. Франц. пат. 1063631, 5.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 477 (франц.)]

Окись этилена вводят в р-цию с гидразингидратом в закрытом сосуде при т-ре между 30 и 100° и давл. 20 *мм* рт. ст. сверх атмосферного. Я. К.

55696 П. Оксиалкилалкилендинитрамины и соответствующие азотнокислые эфиры. Джонсон, Блумквист, Фидорек (Hydroxyalkyl alkylene dinitramines and the corresponding nitrate esters. Johnson John R., Blomquist Alfred T., Fiedorek Fred T.) [United States of America as represented by the Secretary of War]. Пат. США 2683165, 6.07.54

Нитрооксиалкилалкиленнитрамины (в частности, *бис*-(2-нитрооксиэтил)-этилендинитрамин) получают р-цией низшей окиси алкилена низшим алкилендинитрамином в водн. слабо щел. р-ре его с последующим нитрованием продукта р-ции азотной к-той при 10—15° и осаждением в лед. воде. Я. К.

55697 П. Получение нейтральных солей алюминия муравьиной, уксусной или пропионовой кислоты (Production of neutral salts of aluminium from formic, acetic or propionic acid) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 699195, 4.11.63 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 397—398 (англ.)]

Водный р-р неорганич. Al-соли обрабатывают (в присутствии SO_4^{2-}) при т-ре ниже 50° (предпочтительно ниже 40°) гидроокисью или карбонатом NH_3 или щел. металла, осадок $Al(OH)_3$ отделяют от маточного р-ра, растворяют во влажном состоянии в ~3 молях HCOOH, CH_3COOH или C_2H_5COOH и концентрируют или выпаривают р-р досуха; при этом получают чистую нейтр. соль Al. Так, 118,5 ч. кальцинированной Na_2CO_3 добавляют при ~40° к 20%-ному водн. $AlCl_3$ (412 ч.), содержащего небольшое кол-во $Al_2(SO_4)_3$. Осадок

$Al(OH)_3$ отфильтровывают, промывают водой до удаления маточного р-ра, обрабатывают 100 ч. 85%-ной водн. $HCOOH$ и профильтрованный р-р подвергают распылит. сушке; в результате получают водорастворимый продукт, содержащий 31,4% Al_2O_3. Я. К.

55698 П. Способ получения одноцинковой соли оксиметансульфиновой кислоты из соответствующей дицинковой соли (Process for the production of the monozinc salt of hydroxymethane sulphinic acid from the dizinc salt) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 700583, 2.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 398 (англ.)]

Водную суспензию Zn_2-соли обрабатывают H_2SO_3, отделяют образовавшийся $ZnSO_3$ и выделяют Zn_1-соль из фильтрата выпариванием. Я. К.

55699 П. Способ получения полных эфиров фосфорной кислоты (Procédé de production d'esters phosphoriques neutres) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1018003, 1.01.53 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1205 (франц.)]

Полные эфиры получают р-цией соединения типа $P(OR)_nX_{5-n}$ (X — галоид, $0 \leqslant n \leqslant 5$), взятых в готовом виде или в момент образования, с органич. гидроксилсодержащими соединениями. Л. Б.

55700 П. Фосфорсодержащие органические соединения. Паунд (Phosphorus-containing organic compounds. Pound D. W.) [Pest Control, Ltd.], Англ. пат. 690385, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4582 (англ.)]

В доп. к англ. пат. 652981 и 631549 соединения общей ф-лы $RR'P(X)Cl$, где R — моно- или диалкиламиногруппа, R' — R или алкоксил, X — O или S, получают в одну стадию по способу, указанному в англ. пат. 652981. 77 *г* $POCl_3$ в 100 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при −10° 24 *г* C_2H_5OH, затем 170 *г* $CH_3(C_4H_9)_2N$ (**I**) в 100 *мл* $CHCl_3$ и при 20—25° прибавляют 22,5 *г* сухого $(CH_3)_2NH$. Смесь промывают р-ром 40 *г* NaOH в 200 *мл* воды. Получают $(CH_3)_2NP(O)(OC_2H_5)Cl$, т. кип. 80°/6 *мм*, выход нестабильный. C_2H_5OH и $(CH_3)_2NH$ можно прибавлять одновременно. 153 *г* $POCl_3$ и 340 *г* **I** в 300 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 90 *г* $C_2H_5NH_2$ при т-ре <40°, затем пропускают сухой NH_3, отфильтровывают NH_4Cl и отгоняют р-ритель. Неочищ. продукт получают в виде низкоплавкого в-ва. К 200 *мл* $CHCl_3$, 157 *г* **I** и 84,5 *г* $PSCl_3$ прибавляют 45 *г* $(CH_3)_2NH$ в 100 *мл* $CHCl_3$ при 15—20°, смесь промывают р-ром 40 *г* NaOH в 100 *мл* воды и отделяют органич. слой. Получают $[(CH_3)_2N]_2PSCl$, т. кип. 90°/2,5 *мм*. Б. Ф.

55701 П. Способ получения органических фосфинов. Стайлс, Раст, Вон (Verfahren zur Herstellung organischer Phosphine. Stiles Alan Ramm, Rust Frederick Farlow, Vaughan William Eugene) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 899040, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3333—3334 (нем.)]

Фосфины общей ф-лы HPR_2 (R — H или алкил) обрабатывают моноолефинами в присутствии свободных радикалов, образующихся в результате фотохим разложения применяемых фосфинов или добавленных к реакционной смеси диссоциирующих в-в, напр. ацетона, или в результате термич. разложения прибавленных к реакционной смеси расщепляемых соединений, в частности, третичных алкилперекисей. Так, в результате нагревания (16 час., 122°) жидкой смеси из 0,05 моля PH_3, 0,15 моля бутена-1 и 0,005 моля ди-*трет*-бутилперекиси получают в качестве главного продукта р-ции трибутилфосфин, т. кип. 146°/54 *мм*; октен-1 дает триоктилфосфин, т. кип. 165—185°; бутен-2 — вторичный бутилфосфин, т. кип. 66—77°. Аналогично получены: дибутилфосфин, т. кип. 181—185°; триизобутилфосфин, т. кип. >172°; диизобутилфосфин, т. кип. 170—172°; циклогексилфосфин, т. кип. 147—149°; дициклогексилфосфин, т. кип. > 149°; 2-фенилэтилфосфин; 3-оксипропилфосфин (из PH_3 и аллилового спирта), т. кип. 85°/32 *мм*; *бис*-(3-оксипропил)-фосфин, т. кип. 123—130°/1 *мм*; *три*-(3-оксипропил)-фосфин, т. кип. 169—198°/1 *мм*; 3-аминопропилфосфин (из PH_3 и аллиламина), т. кип. 58—62°/52 *мм*; *бис*-(3-аминопропил)-фосфин, т. кип. 162—168°/36 *мм*; 3-хлорпропилфосфин (из PH_3 и хлористого аллила), т. кип. 125°; 2-метилтиоэтилфосфин $CH_3SCH_2CH_2PH_2$ (из PH_3 и метилвинилсульфида); 2-ацетилэтилфосфин $CH_3COCH_2CH_2PH_2$ (из PH_3 и метилвинилкетона); 2-(метилкарбокси)-этилфосфин $CH_3OOCCH_2CH_2PH_2$ (из PH_3 и метилакрилата), т. кип. 75°; 1,5-*бис*-(фенилэтилфосфино)-пентан $[(C_2H_5)(C_6H_5)PCH_2CH_2]_2CH_2$ (из фенилэтилфосфина и пентадиена-1,4); трибутилфосфин (из дибутилфосфина и бутена-1). Я. К.

55702 П. Алкиленполиаминфосфиновые кислоты. Берсуэрт (Alkylene polyamino phosphonic acids and method of producing same. Bersworth F. C.). Англ. пат. 703180, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 724 (англ.)]

Стабильные водорастворимые соединения ф-лы $(CH_2)_n \cdot [N(CH_2COOH) \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2]_2$ (**I**), где $n = 2—6$, применяющиеся в свободном виде или в виде щел. солей, как в-ва, удаляющие ионы металлов, получают р-цией алкилендиаминдиуксусной к-ты (или ее Cu-комплекса) с 2 молями хлорметилфосфиновой к-ты в щел. среде (pH 10—11). Cu далее отделяют в виде сульфида. Свежеосажденный $Cu(OH_2)$ (1 моль) растворяют в $CH_2NH\ CH_2COOH)_2$ (1 моль) в присутствии воды до образования 40—50% р-ра, к которому при т-ре > 60° добавляют NaOH до pH 10—11, а затем медленно при размешивании хлорметилфосфиновую к-ту (2 моля). Смесь нагревают 10—18 час., поддерживая pH 10—11. Смесь разбавляют 3 объемами воды, охлаждают до комнатной т-ры, подкисляют соляной к-той до pH 6,5 — 7 и обрабатывают H_2S. Отфильтрованный р-р подкисляют до pH 2 и выделяют **I** ($n = 2$). Н. П.

55703 П. Способ получения кремнийорганических соединений. Сова (Process for making organo-silicon compounds. Sowa Frank J.). Канад. пат. 509188, 18.01.53

Безводн. смесь, содержащую карбоновую к-ту и в-во ф-лы $R_xSi(OR')_{4-x}$ нагревают в присутствии катализатора — *n*-толуолсульфокислоты, сильной неорганич. к-ты или ее кислой соли или галогенидов амфотерных металлов. В ф-ле R и R' — углеводородный (ароматич. или алифатич.) радикал и x — целое число от 1 до 3. А. Ж.

55704 П. Галогениды кремния, содержащие фторуглеродные радикалы. (Silicon halides containing carbon radicals) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Англ. пат. 714846, 1.09.54

Соединения ф-лы $C_nF_{2n+1}SiX_3$ (n — целое число от 1 до 4, X — галоид, напр. F) получают при взаимодействии F_2 и SiF_4 в газовой фазе с CaC_2 при повышенной т-ре. Продукт р-ции после удаления низкокипящих фракций разгоняют, получая смесь соединений, состоящих только из C, Si и F, и, в частности, в-ва эмпирич. ф-лы C_4SiF_{12}, содержащие, напр., $C_4F_9SiF_3$. Аналогично, при взаимодействии CF_3Br со сплавом Cu-Si при повышенной т-ре получают CF_3SiF_3 или CF_3SiF_2Br. При р-ции C_2F_5Br с Cu-Si образуются C_2SiF_8 и C_3SiF_{10}. Атомы галоида, связанные с Si, можно замещать на другие атомы (галоида) действием $AlCl_3$ или $AlBr_3$. А. Ж.

55705 П. Способ получения производных карбоновых кислот кремнийорганических соединений (Verfahren zur Herstellung von Karbonsäurederivaten silizium-

organischer Verbindungen) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Австр. пат. 177143, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18 4038—4039 (нем.)]

Указанные соединение получают из хлорпроизводных Si-органич. соединений и солей органич. карбоновых к-т в присутствии органич. к-т и, в особенности их ангидридов, которые должны соответствовать кислотной составляющей примененной соли. Р-цией этилтрихлорсилана и лед. CH_3COOH с 10% $(CH_3CO)_2O$ и р-ром CH_3COONa в лед. CH_3COOH при нагревании получают этилкремнийацетат. Из диметилдихлорсилана аналогично получают диметилдиацетоксисилан. В-ва применяют в качестве средств для пропитки и для получения силиконов. В. У.

55706 П. Способ переработки остатков от взаимодействия кремния с органическими галогенидами. Калерт (Verfahren zur Aufarbeitung der Reaktionsrückstände von der Umsetzung von Silizium mit organischen Halogeniden. Kahlert Max). Пат. ГДР 6872, 4.03.54

Образование органич. галоидсиланов при взаимодействии Si с галоидопроизводными углеводородов, в частности с CH_3Cl, в присутствии Cu или ее соединений в качестве катализаторов, прекращается после того, как прореагирует 60—70% Si вследствие отложения углерода на частицах Cu и Si за счет частичного крекинга галоидопроизводного. Предложен способ использования остаточного Si до ~90% последующей (после прекращения р-ции) обработкой реакционной массы в том же реакторе при повышенной т-ре, предпочтительно 300°, сухим HCl-газом или Cl_2. Так, при обработке смеси из 400 *г* тонкоизмельченного Si и 100 *г* Cu-порошка CH_3Cl-газом при 400° р-ция прекращается (несмотря на повышение т-ры) после образования 670 *г* (или 730 *г*) конденсата, причем кол-во прореагировавшего Si составляет 68,9%. При последующем введении в реактор при 300° сухого HCl-газа со скоростью 37 *г/час* HCl получено дополнительно 420 *г* конденсата ($HSiCl_3$ и более высокие хлорсиланы). По окончании р-ции общее использование Si составляло 89,9%. $HSiCl_3$ с водой образует диоксодисилоксан, а с C_2H_5OH — силикомуравьиный эфир $HSi(OC_2H_5)_3$, являющийся быстродействующим дубителем и ускорителем р-ции образования силиконов. Я. К.

55707 П. Способ получения оловоорганических соединений (Procédé de préparation de composés alcoylíques de l'étain) [Metal & Thermit Corp.]. Франц. пат. 1082169, 27.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1205 (франц.)]

Тетрагалогенид олова (SnX_4) вводят в р-цию с алкилмагнийгалогенидом (RMgX) в инертном р-рителе. В зависимости от соотношения $SnX_4 : RMgX$ получаются оловоорганич. соединения с различным содержанием алкильных групп. Л. Б.

55708 П. Способ получения органических Sb-производных алифатических полиоксикарбоновых кислот. Арчер, Бэр (Organic antimony derivatives of aliphatic polyhydroxy carboxylic acids and process of making. Archer Sydney, Bair Robert R.) [Sterling Drug Inc.]. Канад. пат. 499392, 19.01.54

Способ получения органич. производных Sb р-цией солей алифатич. полиоксикарбоновых к-т с арилстибинполигалогенидом в присутствии слабого основания. В частности, указано получение 4-ацетамидофенилстибинглюконата Na(I) р-цией глюконата Na в водн. среде с 4-ацетамидофенилстибинпиридинийпентахлоридом в присутствии β-диэтиламиноэтанола. Полученный р-р смешивают с большим избытком спирта и выделяют I, в котором одна из связей пятивалентной Sb соединена непосредственно с ароматич. ядром, а две со спиртовым атомом O соли алифатич. полиоксикарбоновой к-ты. Е. К.

55709 П. Дегидрохлорирование гексахлорциклогексана. Монтес (Dehydrochlorination of benzene hexachloride. Montes Gustavo E.) [Ethyl Corp.]. Канад. пат. 500332, 2.03.54

Гексахлорциклогексан (I) дегидрохлорируют взаимодействием с каталитич. кол-вом азотсодержащих аминоидных соединений (A) в соотношении I : A ≥ ≥ 100 : 2 при т-ре не ниже 180° (220—300°). В. У.

55710 П. Способ производства продуктов хлорирования дициклопентадиена. Конц, Фогельбах (Process for the production of a chlorination product of dicyclopentadiene. Konz Wilhelm, Vogelbach Curt) [«C. H. Boehringer Sohn»] Пат. США 2719868, 4.10.55

Указанные продукты получают пропусканием Cl_2 в р-р дициклопентадиена в инертном р-рителе, при охлаждении, до получения продукта, содержащего 30—40% Cl, с последующей отгонкой р-рителя и фракционированием остатка в вакууме. Выделяют фракцию с т. кип. 140—150°/12 *мм*. Б. Ф.

55711 П. Производство циклических спиртов и их сложных эфиров. Нелсон (Manufacture of cyclic alcohol and esters thereof. Nelson W. E.) [Distiller Co., Ltd]. Англ. пат. 701093, 16.12.53 [J. Appl. Chem., 1954 **4**, № 5, 572 (англ.)]

Изопропиловый или *втор*-бутиловый спирт нагревают в присутствии в-ва общей ф-лы MOR, где M — щел. металл, R — H или алкил, при т-ре >150° (250—300°), возможно в присутствии р-рителя. Получают циклич. спирт, который выделяют фракционированной перегонкой. 8 *л изо*-C_3H_7OH, содержащего 8% KOH, нагревают 4 часа при 290° и повышенном давлении в автоклаве из нержавеющей стали; продукт промывают водой. Верхний слой отделяют, нейтрализуют уксусной к-той и перегоняют в присутствии воды. Получают 1,1,3-триметилциклогексанол-5 (конверсия составляет 11%), т. пл. 32,5°, т. кип. 196,5—198°/742 *мм*. Нагреванием 200 *г* полученного в-ва с 95 *г* себациновой к-ты, 47,5 *г* C_6H_6 и 0,18 *г* конц. H_2SO_4 в течение 11 час. при непрерывном удалении воды получают после обработки обычным образом, ди-1,1,3-триметилциклогексиловый эфир себациновой к-ты, т. кип. 220—225°/0,2 *мм*. Получены ди-1,1,3-триметилциклогексиловые эфиры адипиновой и фталевой к-т и циклич. спирт ф-лы $C_{12}H_{24}O$ (синтезирован из *втор*-C_4H_9OH), т. кип. 120°/10 *мм*, который был окислен до соответствующего кетона, т. кип. 110°/10 *мм*; его 2,4-динитрофенилгидразон имеет т. пл. 82°. Б. Ф.

55712 П. Получение циклических альдегидов и их производных (Production of cyclic aldyhydes and derivatives thereof) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 702201, 13.10.54

Циклические диальдегиды и их производные получают при 120—200°/50—300 *am*, в присутствии Co-катализатора оксосинтеза, р-цией CO и H_2 с карбоциклич. соединением, содержащим группу $C=C<$ в 6-членном кольце, связанном с альдегидной или ацетальной группой. В качестве катализатора применяют карбонил или гидрокарбонил Co, а в качестве р-рителя — низшие ароматич. углеводороды, нафтены или парафины, р-цию лучше останавливать после превращения 25—60% (25—40%) циклич. альдегида. Диальдегиды выделяют фракционной перегонкой, лучше в вакууме (непрореагировавшие исходные материалы отгоняются первыми и возвращаются в цикл), или избирательным извлечением р-рителями. В некоторых случаях гидрируют для получения смеси циклич. спиртов и циклич. диолов, легко разделяемых перегонкой в вакууме. Примеры: 1. Р-р Δ^3-тетрагидробензальдегида (I) в циклогексане реагирует с водяным газом при 158°/160 *am* в присутствии $Co(CO)_4$. 2. То же при 175°. 3. Продукты р-ции (2) после превращения на

30% перегоняют при нормальном давлении для удаления р-рителя, а затем при 20 *мм* для выделения исходных материалов и диальдегида. 4. Co $(CO)_4$ заменен на гидрокарбонил Co, а также изменены условия р-ции (1). 5. Р-р I в циклогексане реагирует с водяным газом в автоклаве периодич. действия в присутствии $Co_2(CO)_8$; р-ция проводится также с акролеином или его ацеталем. 6. Р-р диэтилацеталя I в циклогексане реагирует с водяным газом при 160°/180—185 *ат* в присутствии $Co_2(CO)_8$, в качестве главного продукта получают моноэтилацеталь циклогександиальдегида, а в качестве побочного продукта — диэтилацеталь гексагидробензальдегида. В. У.

55713 П. N - Экзодигидродициклопентадиенилакриламид. Маури. Рингуолд (N-exo-dihydrodicyclopentadienylacrylamide. Mowry David T., Ringwild Eugene L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2653975, 29.09.53

N-Экзодигидродициклопентадиенилакриламид и N-экзодигидродициклопентадиенилметакриламид получаются при взаимодействии эквимолярных кол-в дициклопентадиена и, соответственно, акрилонитрила или метакрилонитрила. Р-цию ведут в воде в присутствии кислого катализатора при т-ре до 60°. В. П.

55714 П. Способ получения мононитропроизводных углеводородов (Procédé pour la préparation de mononitro-hydrocarbures) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1076600, 27.10.54, [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 482 (франц.)]

Для получения указанных в-в р-цией углеводородов алифатич. или циклоалифатич. ряда с HNO_3 или нитратами в жидкой фазе при повышенных т-ре и давлении, углеводород и нитрующий агент подвергают противоточной циркуляции в реакционной камере. В. К.

55715 П. Способ получения N-метил-β-циклогексен-1-илэтиламина. Греве (Procédé pour la préparation de N-méthyl-β-cyclohexène-(1)-yl-éthylamine. Grewe R.) Франц. пат. 1080818, 14.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1205 (франц.)]

β-Циклогексен-1-илэтиламин превращают взаимодействием с кетоном C_6H_5COR (R — арил или алкил) в присутствии конденсирующего средства, напр., $ZnCl_2$ в соответствующее Шиффово основание. Последнее метилируют и продукт расщепляют щел. агентами. Л. Б.

55716 П. Получение дитолилпропана. Хайатт (Preparation of ditolylpropane. Hiatt Richard Rowls) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2719871, 4.10.55

2,2-ди-(*n*-толил)-пропан получают р-цией 2-(*n*-толил)-2-хлорпропана с толуолом в присутствии безводн. $AlCl_3$ (катализатор) и HCl, который добавляют в кол-ве, достаточном для предотвращения дегидрогалоидирования 2-(*n*-толил)-2-хлорпропана. Б. Ф.

55717 П. Способ получения производных трифенилметана (Procédés de fabrication de dérivés de triphénylméthane) [Aktiebolaget Ferrosan]. Франц. пат. 1044975, 23.11.53 [Teintex, 1954, **19**, № 6, 462 (франц.)]

Для получения трифенилметановых производных окисляют HNO_3 в кислой среде в присутствии CH_2O одно из следующих соединений: а) производные салициловой к-ты, содержащие заместитель R′ и, возможно, 1—2 заместителя R″; б) 3-оксибензойную к-ту или ее производные, содержащие заместитель R″ и, возможно, 1—2 заместителя R; в) 4-оксибензойную к-ту или ее производные, содержащие 1—3 заместителя R; г) 2-, 3- или 4-оксибензолсульфокислоты и их производные, содержащие 1—3 заместителя R″; д) производные 2,4-диоксибензойной к-ты, содержащие 1—2 заместителя R″; е) 2,5- и 2,6-диоксибензойные к-ты или их производные, содержащие 1—2 заместителя R″; ж) производные 3,4,5-триоксибензойной к-ты, содержащие заместитель R″. — R, R′ и R″ — COOH сульфонил, галоид, алкиламино-, алкокси-, амино,-ацилокси- нитрогруппа, арил, аралкил, циклоалкил, гетероарил, сульфон, сульфамидная, меркаптозамещ. амино- и алкилгруппа; кроме того, R алкил, R′ — этил или высший алкил, R″ — OH или алкил. О. С.

55718 П. Усовершенствование в производстве гексахлорбензола. Лиджетт (Perfectionnements à la fabrication de l'hexachlorobenzène. Ligett Waldo B.) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1058619, 17.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 119 (франц.)]

Гексахлорциклогексан обрабатывают Cl_2 в присутствии катализатора для превращения в гексахлорбензол. В качестве катализатора применяют Fe-соединение или р-цию проводят на свету при 200—350°. Н. С.

55719 П. Способ получения гексахлорбензола (Verfahren zur Herstellung von Hexachlorbenzol) [Solvay et Co.]. Австр. пат. 175563, 25.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6829 (нем.)]

Гексахлорбензол (I) получают хлорирующим пиролизом гексахлорциклогексана (II) в форме смеси или индивидуальных изомеров. Смесь изомеров II в виде паров вместе с Cl_2 (в соотношении больше 3 молей Cl_2 на 1 моль II) вводят в реакционное пространство при 350—600° и конденсируют полученный I при охлаждении. В. У.

55720 П. Получение дифениловых эфиров. Борроус (Preparation of diphenyl ethers. Borrows Edward T.) [Glaxo Lab., Inc.]. Канад. пат. 503123, 25.05.54

Дифениловые эфиры общей ф-лы (I) получают взаимодействием четвертичной соли общей ф-лы (II): с фенолом общей ф-лы *n*-$R''C_6H_4OH$. [RN — остаток третичного органич. основания, содержащего при основном N-атоме алифатич., ароматич. и алифатич. группы, или эти группы являются частью гетероциклич. кольца, R′ — группа — COOZ, — CH_2CH_2-COOZ, — $CH_2CH(NHY)COOZ$ или — $CH_2CHCONHCONH$ (Z — H или алкил с числом атомов C не >4, Y — H или ацил), R″ — H, OH, NO_2, алкил, алкокси-, карбалкокси- или ацилоксигруппа или аминоацил, а X — Cl, Br, J или остаток ароматич. сульфокислоты. Исходными в-вами вместо II могут также служить ароматич. сульфокислоты или их производные и динитрофенолы $R'C_6H_2(NO_2)_2OH$ с R′ в положении 4 и NO_2 в положениях 2 и 6. Я. К.

55721 П. Получение *o*-оксиальдегидов окислением замещенных фенолов. Бриттон, Хед (Preparation of *o*-hydroxy aldehydes by oxidation of substituted phenols. Britton Edgar C., Head James D.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2676189, 20.04.54

Реакцией замещ. фенолов, содержащих в орто-положении CH_2OH-группу и не больше 4 заместителей (галоид, алкил или алкоксил) с низшим алкоголятом Al, получают соответствующие Al-производные этих фенолов; р-цией последних с органич. карбонильными соединениями получают Al-соли *o*-оксиальдегидов, из которых доведением pH реакционной смеси до необходимой величины выделяют свободные *o*-оксиальдегиды. В. У.

55722 П. Способ получения ароматических 1,2-дикетонов. Браун (Verfahren zur Herstellung von

aromatischen 1,2-Deketonen. Braun Willy) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 913891, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 41, 9392 (нем.)]

Ароматич. углеводороды или их простые производные при <20°, вводят в р-цию с хлористым оксалилом в среде жидкого при низких т-рах $AlCl_3$-плава, возможно, в присутствии галоидоводорода (пат. ФРГ 878648, РЖХим, 1955, 47240). Толуол дает толил, т. пл. 106—107°, бензол — бензил, т. пл. 95°, антрацен — аценантренхинон; этилбензол — 4,4'-диэтилбензил, $C_{18}H_{18}O_2$. Я. К.

55723 П. Получение ароматических диоксисоединений (Fabrication de composés aromatiques dihydroxylés) [Imperial Chemical Industries Ltd.] Франц. пат. 1067439, 15.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 961 (франц.)]

Алкилфенолы, галоидированные в орто-положении к OH-группе (за исключением фторированных), нагревают при т-ре от 210 до 300° и повышенном давлении с р-ром или суспензией гидроокиси щел. или щел.-зем. металла в присутствии медьсодержащего катализатора. Л. Б.

55724 П. Получение толуиловых кислот. Чини (Process of preparing toluic acids. Cheney Leroy K.) [Richfield Oil Corp.]. Пат. США 2712549, 5.07.55

Предложен процесс получения толуиловых к-т окислением соответствующих ксилолов в жидкой фазе газом, обогащенным O_2, в присутствии растворимого в реакционной смеси катализатора (соли Co, Mn или Ce) при повышенных т-ре и давлении; жесткие условия окисления приводят к образованию также фталевой к-ты. После окисления реакционная смесь поступает из реактора в испаритель, где под давлением, не выше атмосферного, отгоняют ксилол и воду (через верхнюю часть испарителя), которые после конденсации разделяются. Жидкий ксилол и остаток из испарителя возвращаются на окисление в реактор. М. Щ.

55725 П. Способ очистки ароматических карбоновых кислот от нитросоединений, плохо растворимых в воде. Бенгтссон (Sätt att rena aromatiska karbonsyror från svårlösliga nitroföreningar. Bengtsson E. B.) [Aktiebolaget Bofors]. Швед. пат. 141639, 18.08.53

Способ заключается в непрерывном или периодич. восстановлении нитросоединений в в-ва, растворимые в воде. Восстановление проводят в щел. среде, применяя в качестве восстановителя SO_2. Б. Ф.

55726 П. Способ окисления ксилолов. Ароян Oxidation of xylenes. Aroyan Harry J.) [California Research Corp.]. Пат. США 2722548, 1.11.55

Усовершенствование способа окисления ксилолов нагреванием с водой, серой и NH_3 при повышенных т-ре и давлении состоит в том, что в реакционную зону на 1 моль ксилола вводят 25—100 молей воды. Б. Ф.

55727 П. Способ получения терефталевой кислоты (Fremgangsmåde til fremstilling af tereftalsyre) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Дат. пат. 77686, 21.06.54

n-Диалкилбензолы (I) или их производные подвергают окислению в отсутствие катализатора с помощью избытка HNO_3 (2—10 вес. ч. 100%-ной HNO_3 на 1 вес. ч. I) при повышенном давлении, достигающем 14 *ат* и при 150—250°. При этом получают сырой продукт р-ции, представляющий собой терефталевую к-ту (II), содержащую до 20% толуиловой к-ты. Этот продукт отделяют от кислой реакционной среды, после чего *n*-толуиловую к-ту отделяют от II и подвергают окислению азотной кислотой. 1,179 *кг* I вводят под давлением в реактор, окруженный кожухом, нагретым до 150—165°; затем таким же образом вводят 13,50 *кг* холодной 30%-ной водн. HNO_3 порциями в течение 20 мин. (~3,4 ч. HNO_3 на 1 ч. I). Реакционную смесь перемешивают и держат т-ру ~180° с помощью воды или пара. Давление в сосуде поддерживают 14 *ат* с помощью выпускного вентиля в верхней части сосуда. Когда добавлено все кол-во к-ты, реакционную смесь в течение 15 мин. держат при 180°, после чего охлаждают до 20°, фильтруют, промывают водой и сушат; полученный продукт состоит главным образом из II (~83%), содержащей *n*-толуиловую к-ту в качестве главной примеси. Общий выход на II и толуиловую к-ту составляет 93% от теорет., считая на ксилол. А. Б.

55728 П. Новые смешанные эфиры и полиэфиры (Nouveaux esters mixtes et leurs polyesters) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1089805, 22.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 153 (франц.)]

Взаимодействием моноалкиловых эфиров терефталевой к-ты с окисью этилена, в случае необходимости, в присутствии р-рителя или разбавителя (вода, бутанол, ксилол) получают смешанные эфиры общей ф-лы *n*-$ROOCC_6H_4 - COO(CH_2)_2OH$ (I), где R — алкил. При нагревании в вакууме I превращаются в полиэфиры с выделением ROH. Желательно, чтобы R имел <5 атомов C и т-ра кипения ROH была бы ниже, чем у этиленгликоля. Л. Б.

55729 П. Фенилирование метакриловой кислоты (Phenylation of metacrylic acid) [Abbot Lab.]. Англ. пат. 706556, 31.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii371 (англ.)]

Эфир метакриловой к-ты $CH_2 = C(CH_3)COOR$ (R — алкил 1—8 атомов C) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ (не менее 1—1,25 моля), BF_3 или HF при т-ре >40° образует фенилизомасляную к-ту. К смеси 3 молей $CH_2 = C(CH_3)COOC_2H_5$ и 26 молей C_6H_6 при 55—60° постепенно добавляют 5,25 моля $AlCl_3$ и, после 40 час. при 55—60°, полученный продукт выливают в смесь льда (1800 *г*) и 9 молей HCl- к-ты; отделяют бензольный слой, промывают 1800 *мл* воды и выпаривают в вакууме. Выпавший осадок отделяют, растворяют в 10%-ном водн. NaOH, р-р фильтруют и подкислением выделяют фенилизомасляную к-ту с т. пл. 72—73°. Н. П.

55730 П. Способ получения N-(галоидметил)-малеинимидов. Тони (Preparation of N (halomethyl) maleimide. Tawney Pliny O.) [Dominion Rubber Co., Ltd.]. Канад. пат. 512031, 19.04.55

Способ состоит в р-ции N-(оксиметил)-имида малеиновой к-ты (I) с PCl_3, $SOCl_2$ или PBr_3. Р-цией I с PCl_3 получают N-(хлорметил)-имид малеиновой к-ты, р-цией I с PBr_3 получают N-(бромметил)-имид малеиновой кислоты. Б. Ф.

55731 П. Способ получения диэтиламиноацет-2-*м*-ксилидида. Селф, Иссон (Process for the preparation of diethylamino aceto-2-m-xylidide. Self A. D. H., Easson A. P. T.) [May and Baker, Ltd.]. Англ. пат. 706409, 31.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 647 (англ.)]

Диэтиламиноацетат-2-*м*-ксилидид получают р-цией избыточного кол-ва диэтиламиноацетилгалогенида или его соли с 2-*м*-ксилидином. Хлоргидрат диэтиламиноуксусной к-ты и $SOCl_2$, при 40—50° дают с теор. выходом хлорангидрид диэтиламиноуксусной к-ты (I); в-во гигроскопично. 0,06 моля 2-*м*-ксилидина прибавляют при т-ре ⩽35° к 0,09 моля I, суспендированного в сухом ацетоне, р-ритель отгоняют в вакууме, смолистый остаток нагревают до 100° и обрабатывают NaOH. Получают диэтиламиноацет-2-*м*-ксилидид, т. пл. 67—68°, т. кип. 198°/12 *мм*, который р-цией со спирт. р-ром HCl превращают в соответствующий хлоргидрат. Б. Ф.

55732 П. Производство диазониевых соединений (Manufacture of diazonium compounds) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister Lucius and Brüning]. Англ. пат. 699761, 18.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 415 (англ.)]

2-Аминоазосоединения общей ф-лы I, где X, Y, Z — алкилы, а R — незамещ. или замещ. фенил, диазотируют в среде значительно менее конц. к-ты, чем обычно употребляется для этой цели. Полученные соли диазония более растворимы и дают более растворимые комплексные соли с $ZnCl_2$, чем соответствующие соли соединений ф-лы I, где имеется — OCH_3 в молекуле вместо — OCH_2CONXY. 2′-хлор-4′-нитро-2-амино-5-метилазофенил-4-оксиацетдиэтиламид, диазотированный в 17,8%-ной HCl при 15—20° дает соответствующий диазонийхлорид, осаждаемый в виде двойной соли с $ZnCl_2$. Приведены данные, характеризующие растворимость диазонийхлоридов и их комплексов с $ZnCl_2$, полученных из аминов ф-лы I с заместителями 2′-хлор-4′-нитро-2-метил-, 4′-нитро-2-метил-, 2′, 5′-дихлор-2-метил-, 4′-циано-2′, 5′-диметокси-2-метил- и 4′-нитро-2′-метокси-2-метил-, и подобных же соединений из аминов, содержащих — OCH_3 вместо — OCH_2CONXY-группы. Я. К.

55733 П. Способ получения бензонитрила. Риттер, Шмидт (Verfaren zur Herstellungs von Benzonitril. Ritter Wolfgang, Schmidt Ioseph) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 899800, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 37, 8445 (нем.)]

В доп. к пат. 893500 (РЖХим, 1956, 30302) бензонитрил получают пропусканием смеси паров фталевого ангидрида и NH_3 при 300—450° над Al_2O_3, содержащей добавки тяжелых металлов. Пропитывают 2500 вес. ч. прессованной Al_2O_3 горячим р-ром 900 ч. Zn-ацетата в 750 ч. H_2O, сушат при 100° 8—10 час. и нагревают 4—5 час. в токе NH_3 при 400°. Через катализатор пропускают при 350—420° 60 ч. (в 1 час.) фталевого ангидрида, испаряемого в токе предварительно нагретого до 300° NH_3; последний подается со скоростью 1000 *л/час*. При этом получают бензонитрил с выходом 70—80%. Вместо ацетата Zn может быть применен Co-ацетат или их смесь. А. Б.

55734 П. Хлорфеноксиацетонитрилы (Chlorphenoxyacetonitrles) [May and Baker Ltd.]. Астрал. пат. 156200, 6.05.54

Реакцией хлорфеноксиметилхлорида с цианидом щел. металла в р-рителе, состоящем преимущественно из смешивающегося с водой кетона и небольшого кол-ва воды, получают хлорфеноксиацетонитрил. В. У.

55735 П. Способ получения замещенных органических изоцианатов. Сигер, Мастин (Förfarande för framställning av substituerade organiska isocyanater. Seeger N. V., Mastin T. G.) [Wingfoot Corp.]. Швед. пат. 149643, 19.04.55

Замещенные органич. изоцианаты общей ф-лы ROCONHR′, где R — ароматич. радикал, R′ — органич. радикал, содержащий по крайней мере одну изоцианатную группу, получают р-цией примерно эквимолекулярных кол-в органич. полиизоцианата с одноатомным фенолом, не содержащим других активных атомов H, кроме атомов H в OH-группе. Б. Ф.

55736 П. Способ получения фениловых эфиров фталоцианинтетрасульфокислот (Procédé pour la préparation d'esters phényliques des acides phtalocyaninetetrasulfoniques) [Durand und Huguenin A.-G.]. Франц. пат. 1072608, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 1, 107 (франц.)]

1 моль фталоцианинсульфохлорида общей ф-лы $(SO_2Cl)_n A(SO_3H)_m$ приводят во взаимодействие по меньшей мере с 1 молем (предпочтительно с 3—4 молями) диоксибензолкарбоновой к-ты общей ф-лы (I): A — замещ. или незамещ. металлсодержащая или свободная от металла молекула фталоцианина, связанная с группами — SO_2Cl и — SO_3H в положениях 3 или 4, *m* — целое число от 0 до 3, *n* — целое число от 1 до 4, причем $n + m = 4$; X—H, галоид, OH, CH_3 или SO_3H. Р-цию проводят в водн. среде в присутствии вв-а, нейтрализующего минер. к-ту. Я. К.

55737 П. Способ получения 2-аминонитрофениловых-1-эфиров. Клагес, Профт (Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-nitro phenyläthern-1. Klages August, Profft Elmer). Пат. ГДР 6489, 27.01.54

Предложен способ получения 2-амино-4-нитрофениловых-1 эфиров, в частности стойкого против разб. к-т, растворимого в маслах и почти во всех органич. р-рителях и слабо растворимого в воде 2-амино-4-нитро-*н*-пропилового эфира (I) (оранжевые кристаллы, т. пл. 49—49,5°), восстановлением 2-нитрофениловых-1 эфиров, в частности 2-нитрофенил-*н*-пропилового эфира (II), избытком железных опилок или стружек и кол-вом CH_3COOH значительно ниже теор. необходимого, и последующим прямым нитрованием полученных 2-аминофениловых эфиров, в частности 2-аминофенил-*н*-пропилового эфира (III), конц. HNO_3 и избытком конц. H_2SO_4 при низких т-рах, предпочтительно ниже —6°. Так, 410 *г* II вводят по каплям при энергичном перемешивании и т-ре <45° в смесь из 1600 *мл* воды, 218 *мл* лед. CH_3COOH и 560 *г* железного порошка. По окончании р-ции перемешивают дополнительно несколько часов (т-ра постепенно повышается до 90°), охлаждают, подщелачивают едкой щелочью и отгоняют с перегретым водяным паром свободный III. 151 *г* III вводят по каплям при т-ре от —8 до —4° и энергичном перемешивании в 1100 *г* конц. H_2SO_4 (избегая образование комков), охлаждают до —12° и, не прекращая перемешивания, обрабатывают нитрующей смесью из 63 *г* 99%-ной HNO_3 и 170 *г* H_2SO_4 так, чтобы т-ра не превышала —7°. Перемешивают массу еще некоторое время, добавляют 2500 *г* льда, оставляют до утра, фильтруют и фильтрат подщелачивают водн. NaOH, Na_2CO_3 или NH_4OH до pH ~5. Таким образом получают 60% (теор.) I — кристаллы цвета от желтого до буро-оранжевого, т. пл. 46—48°. Приведено также получение 2-амино-4-нитрофенилизопропилового эфира (из 2-нитрофенилизопропилового эфира, т. кип. 152/17 *мм*) и 2-амино-4-нитрофенилэтилового эфира (из *о*-фенетидина), т. пл. 99°. Получаемые эфиры отличаются высокой чистотой и практически свободны от изомеров. Эфиры по сладости значительно превосходят сахарин, в особенности *н*-пропиловый эфир (в 9 раз слаще сахарина). Я. К.

55738 П. Способ получения третичных γ-кетоаминов и их производных (Procédé de préparation de gamma-cétoamines tertiaires et de leurs dérives) [Sharp and Dohme Inc.]. Франц. пат. 1072393, 13.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 5, 957—958 (франц.)]

Соединения общей ф-лы $BC(=Z)CH_2CH_2NX$ (B — арилметильный радикал, Z — O, OH и H, или ацилоксигруппа и H, NX — остаток вторичного амина) готовят р-цией между кетоном общей ф-лы $BCOCH_3$, CH_2O и вторичным амином HNX. Полученный кетоамин $BCOCH_2CH_2NX$ подвергают каталитич. гидрированию с образованием аминокарбинола $BCHOHCH_2CH_2NX$, ацилированием которого получают соответствующий эфир. Патентуются также их соли с к-тами. Я. К.

55739 П. Способ получения 2,4,6-тринитрохлорбензола. Ревалье (S tt att framställa 2,4,6-trinitroklorbensen. Revallier L. J.) [Stamicarbon N. V.] Швед. пат. 149651, 19.04.55

Способ получения 2,4,6-тринитрохлорбензола нитрованием динитрохлорбензола отличается тем, что нитрование производят реагентом, в основном состоящим из нитронийпиросульфата. Б. Ф.

55740 П. Способ получения основных эфиров (Basic esters and processes for preparing same) [Abbott Laboratories]. Англ. пат. 700391, 2.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 394 (англ.)]

Патентуются соединения общей ф-лы $HO—CRR^1—CR^2R^3—COO—R^4—NR^5R^6$, (где R — H или алкил; R^1 — алкил, причем общее кол-во атомов C в $R + R^1$ не больше 10; $R + R^1$ могут также образовать цикл, содержащий не больше 6 атомов C; R^2 — арил, могущий содержать Cl, или гетероциклический остаток; R^3 — H или алкил, содержащий не больше 4 атомов C; $R^4—C_{2-4}$ — алкилен; R^5 и R^6 — алкилы, содержащие в каждом не больше 4 атомов C или связанные друг с другом гетероатомом в кольцо. Кипячением р-ра 1-окси-1-циклогексилфенилуксусной к-ты и $Cl—(CH_2)_2—N(C_2H_5)_2$ в изопропиловом спирте в течение 5 час. и удалением р-рителя в вакууме получают хлоргидрат 2-диэтиламиноэтилового эфира (I) 1-окси-1 1-циклогексилфенилуксусной к-ты, т. пл. 137—139°; аналогично получены иодметилат I, т. пл. 137—139°, и хлоргидрат 3-диэтиламинопропилового эфира (II) этой к-ты, т. пл. 135°. Аналогично получены следующие эфиры: 2-окси-1-фенил-2-метилпропан-1-карбоновой к-ты I хлоргидрат, т. пл. 125—126,5°, иодметилат, вязкое медленно кристаллизующееся масло; II хлоргидрат, т. пл. 93—94°; 2-окси-1-фенилпентан-1-карбоновой к-ты I хлоргидрат, выход 90%, т. пл. 117—118°; 1-окси-1-цеклопентилфенилуксусной к-ты I хлоргидрат, т. пл. 135—136°, иодметилат; II хлоргидрат, т. пл 96—97°; 2-окси-1-фенилпропан-1-карбоновой к-ты I хлоргидрат, т.пл. 69—70°, II хлоргидрат, т. пл. 133—134°, I иодметилат, вязкое медленно кристаллизующееся масло; 2-окси-1-фенил-2-этилбутан-1-карбоновой к-ты I хлоргидрат, т. пл. 119—120°, II хлоргидрат т. пл. 154—155°; 2-окси-1-фенил-2-*н*-пропилпентан-1-карбоновой к-ты I хлоргидрат, т. пл. 128—129°, I иодметилат; 1-(1-окси-1-циклогексил)-1-фенилэтан-1-карбоновой к-ты I хлоргидрат, т. пл. 154—155° II хлоргидрат, т. пл. 137—138°, 1-(1-окси-1-циклогексил)-1 - фенилпропан -1 - карбоновой к-ты I хлоргидрат, т. пл. 133—134°; 1-окси-1-циклогексил-2-тиенилуксусной к-ты I хлоргидрат, II хлоргидрат, т. пл. 109—111°; 1-окси-1-циклогексил-*п*-хлорфенилуксусной к-ты I хлоргидрат, т. пл. 134—135°, 2-морфолиноэтиловый эфир хлоргидрат, т. пл 140—141°. В. У.

55741 П. Способ получения органических фосфатов. Флетчер (Sitt att framsfalla organiska fosfater. Fletcher J. H.) [American Cyanamid Co.]. Швед. пат. 141374, 28.07.53

В-ва общей ф-лы $(NO_2)_n C_6H_{5-n} P(=Z)(OR)(OR')$, где Z — S или O, R и R′— алкилы, арилы или аралкилы, n — число $\leqslant 3$, получают р-цией в-в общей ф-лы $ROP(=Z)(OR')Cl$ с в-вом общей ф-лы $(NO_2)_nC_6H_{5-n} OX$, где X — щел. металл, причем в качестве р-рителя применяют кетон. Б. Ф.

55742 П. Полные эфиры ортофосфорной кислоты и метод их получения (Esters orthophosphates neutres et leur procédé de préparation) [Lankro Chemicals Ltd]. Франц. пат. 1081348, 17.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1213 (франц.)]

Для получения полных эфиров действуют хлорангидридом диарилфосфата ф-лы $(R^2O)(R^2O)POCl$ на вторичный спирт $R^3CH(OH)R^4$ в условиях, способствующих быстрому удалению выделяющегося HCl, и в присутствии каталитич. колич. третичного амина или его хлоргидрата. (R^1 и R^2 — содержащий или не содержащий хлор фенильный радикал, который может содержать алкильный заместитель с числом атомов C до 9; R^3 — алкильный или алкенильный радикал, который может содержать в качестве заместителя карбоксильную, карбалкоксильную, алкоксильную или нитрильную группу; R^4 — незамещ. алкильный или алкенильный радикал; R^3 и R^4 содержат, включая заместитель, от 3 до 20 атомов C). Л. Б.

55743 П. Очистка трикрезилфосфата. Розин (Purification of tricresyl phosphate. Rosin Jacob) [Montrose Chemical Co.]. Пат. США 2716658, 30.08.55

Реакционную смесь, содержащую неочищ. трикрезилфосфат (I), промывают разб. водн. щел. р-ром в присутствии ~1% амфотерного металла (считая на I) до тех пор, пока промывные воды не будут содержать фенолов, нейтрализуют, сушат и фильтруют. В. Ш.

55744 П. Получение о,о- ди-(полигалоидфенил)- N-замещенных аминотиофосфатов. Мойл (Preparation of 0,0-di-(polyhalorhenyl)-N-substituted amidothiophosphates. Moyle C. L.) [Dow Chemical G.] Англ. пат. 705646, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 8, ii 232 (англ.)]

Вещества ф-лы $RR'NPSCl_2$ (R и R′ — алкил, циклоалкил или R — H) р-цией с соединениями ф-лы $C_6H_{5-n}X_nOM$ (X — Br или Cl, M — щел. металл, $n = 3 — 5$ в инертном р-рителе, напр. низшем спирте), образуют соединения, применяющиеся в качестве смягчителей для пластмасс, добавок к смазочным маслам при работе с очень высокими давлениями, а также в качестве инсектицидов и фунгицидов. Напр., р-р, приготовленный из 2,4,5,1-$C_6H_2Cl_3OH$ (20,2 *г*) и KOH (5,6 *г*) в CH_3OH, прибавляется в течение 5 мин. к $N(CH_3)_2PSCl_2$ при 50—60° и после 15 мин. кипячения спирт удаляется. Остаток обрабатывается CH_2Cl_2, р-р промывается разб. водн. аммиаком и водой, упаривается и сушится. Получается ди-(2,4,5-трихлорфенил)-диметиламинотиофосфонат, n_D^{35} 1,5737 d^{31} 1,35. Таким же путем получены: ди-(2,6-дихлор-4-бромфенил)-изопропиламино- n_D^{35} 1,5103, d^{30} 1,23; ди-(2,3,4,6-тетрахлорфенил)-этиламино- n_D^{35} 1,5608, d^{30} 1,22; ди-(пентанхлорфенил)-этиламино- n_D^{35} 1,5536, d^{30} 1,36; ди-(2,4,6-трихлорфенил)-пентиламино- n_D^{35} 1,4956, d^{31} 1,07; ди-(2,4,5-трихлорфенилциклогексиламино-(т. пл. 66 –72°)-тиофосфонаты; последний продукт получен из N-циклогексилдихлортиофосфонамида, т. пл. 70°, т. кип. 135—143°/4 *мм*. М. Л.

55745 П. Получение о,о-ди-*п*-хлорфенил-N-алкиламинотиофосфатов. Мойл (*o*, *o*-di-p-chlorophenyl-N-alkylamidothiophosphates. Moyle C. L.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 705807, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii232 (англ.)

При взаимодействии в-в ф-лы $N(R)(R')PSCl_2$ (R — H, CH_3 или C_2H_5, а R′ — CH_3, C_2H_5 или *изо*-C_3H_7) с *п*-C_6H_4ClOM (M — щел. металл) в инертном р-рителе (бензол, CH_3OH, C_2H_5OH и др.) при 30–110° получаются соединения. нерастворимые в воде (масла или твердые тела), устойчивые к свету и воздуху. не вызывающие раздражение кожи у человека и животных и применяющиеся в качестве смягчителей для пластмасс, добавок к смазочным маслам при работе с очень высокими давлениями, а также в качестве инсектицидов и фунгицидов. Напр., $NH(CH_3)PSCl_2$ (5,75 *г*) нагревается в течение 5 мин. при 50° с р-ром *п*-ClC_6H_4OH (10 *г*) в метиловом спирте (40 *г*), содержащем KOH (3,9 *г*). Полученная смесь промывается водой, экстрагируется

CH_2Cl_2. Вытяжка промывается водн. аммиаком, водой и сушится. После отгонки р-рителя получается ди-*n*-хлорфенилметиламинотиофосфонат, n_D^{35} 1,5356 d^{26} 1,26. Этим же методом получены ди-*n*-хлорфенилэтиламинотиофосфонат, n_D^{35} 1,529; d^{28} 1,15; ди-*n*-хлорфенилизопропиламинотиофосфонат, n_D^{35} 1,525, d^{19} 1,13; ди-*n*-хлорфенилдиметиламинотиофосфонат, n_D^{35} 1,5533, d^{24} 1,16; ди-*n*-хлорфенилдиэтиламинотиофосфонат, n_D^{35} 1,5458, d^{28} 1,16. М. Л.

55746 П. Усовершенствованный метод получения фенилтрихлорсилана (Perfectionnements relatifs à la production de phényltrichlorosilane) [Dow Corning Co.]. Франц. пат. 1024247, 30.03.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 2, 236 (франц.)]

Фенилтрихлорсилан получается при р-ции C_6H_6 и $SiCl_4$ при 200—500° и давлении не менее 5,25 *кг/см*² в присутствии металла II — VIII группы периодической системы, который должен быть расположен выше водорода в ряду напряжений. В качестве катализатора можно применять $AlCl_3$ или BCl_3. В результате р-ции образуются $C_6H_5SiCl_3$ и HCl. Металл реагирует с HCl с образованием соли и H_2, в результате чего HCl удаляется по мере образования и исключает разложение $C_6H_5SiCl_3$. Л. П.

55747 П. Антрахингидроны и антрагидрохиноны (Anthraquihydrones and anthraquinols) [Laporte Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 161367, 10.03.55

Антрахингидроны или антрагидрохиноны получают из антрахинонов пропусканием жидкости, содержащей антрахином в аппарат для гидрирования с укрепленной в нижней части наружной трубой и одной или несколькими внутренними, параллельно расположенными трубами. Ток H_2, вводимого через распылитель у основания внутренней трубы или труб, поддерживает во взвешенном состоянии в жидкости добавляемый к ней тонко дисперсный катализатор. Непрореагировавший газ удаляется с поверхности жидкости, которая циркулирует вверх по внутренней трубе или трубам и вниз в кольцевом пространстве между трубами. Ю. В.

55748 П. Способ получения 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов (Framgangsmate til framstilling av 2,5-dialkoksy-2,5-dihydrofuraner) [Kemisk Vaerk Koge A./S.]. Норв. пат. 81214, 5.01.53

Способ получения 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов общей ф-лы $R^1C = C(R^3)C(R^4)(OR^5)OC(R^2)(OR^5)$, где R^1, R^2, R^3 и R^4 — H, алкил, оксиалкил, R^5 — алкил, содержащий $\leqslant 4$ атомов C, окислением 2,5-замещ. фуранов общей ф-лы $R^1C = C(R^2)OC(R^4) = CR^3$ заключается в том, что р-р 2,5-замещ. фуранов в спиртах ф-лы R^5OH, или р-рителях, содержащих этот спирт, подвергают электролитич. окислению. 5 *г* NH_4Br, растворяют в 220 *мл* CH_3OH и смешивают с 75 *г* свежеперегнанного фурана (**I**). Смесь помещают в охлаждаемый электролизер (т-ра $\sim$18°), который соединяют с 6*в* аккумуляторной батареей. Через 20,4 *ч* (расход тока 50,2 *а-ч*, 85% теор.); электролиз прекращают. Содержимое электролизера выливают в р-р CH_3ONa (1,2 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH), смесь перегоняют при 1 *ата* до тех пор, пока не отойдет 150 *мл* CH_3OH, содержащего весь NH_3 и избыток **I**. Прозрачный желто-коричневый жидкий остаток содержит осадок NaBr. Осадок отфильтровывают (вес NaBr 5,22 *г*, выход 99%), фильтрат перегоняют. Получают 110,2 *г* неочищ. 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана (**II**) с т. кип. 159—188°. Выход по току 91% (77%, считая на **I**). Из 100 *г* неочищ. **II** фракционированием выделяют 88 *г* аналитич. чистого **II** с т. кип. 157—159°. Аналогично из фурфурилового спирта и CH_3OH в присутствии NH_4Br получают 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфуриловый спирт, выход по току 75% (65%, считая на фурфуриловый спирт); из сильвана и CH_3OH в присутствии NH_4Br получают 2,5-диметокси-2,5-дигидросильван, выход по току 76% (65%, считая на сильван), из **I** и *изо*-C_3H_7OH в присутствии NH_4Br получают 2,5-диизопропокси-2,5-дигидрофуран, т. кип. 74—76°/9 *мм*, выход по току 72%. Из **I** и *н*-C_3H_7OH в присутствии CH_3COBr и диэтаноламина получают 2,5-ди-*н*-пропокси-2,5-дигидрофуран, т. кип. 93—97°/12*мм* выход по току 74%; из фурфурилметилового эфира получают 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфурилметиловый эфир, выход по току 70%, т. кип. 82—85°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4398; из **I** и CH_3OH в присутствии H_2SO_4 получают 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран, выход по току 41%. Во всех случаях применяют технич. исходные в-ва. 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофураны находят применение для синтеза производных тропенона, произ-ва р-рителей и в качестве промежуточных продуктов для получения пластич. масс. Б. Ф.

55749 П. Амины тиофена. Шик, Хартаф (Thiophene amines. Schick John W., Hartough Howard F.) [Socony-Vaccum Oil Co. Inc.]. Пат. США 2625550 13.01.53

Для получения N-(2-тенил)-формальдимина (**I**), 2-тениламина (**II**) и продукта присоединения H_2SO_3 к **I** смешивают тиофен, водн. CH_2O и NH_4Cl в молярных отношениях 1 : 2 : 1 и пропускают в реакционную смесь влажный SO_2 при $\sim$25° до начала кристаллизации; кристаллич. продукт отделяют, в фильтрат нейтрализуют каустической содой, при этом выделяется кристаллич. $C_4H_3SCH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO^-_3$, а **I** и **II** выделяются из водн. р-ра. Л. Я.

55750 П. Способ производства практически чистой пирролидонкарбоновой кислоты. Хоглан (Förfarande for framställning av i huvudsak ren pyrrolidonkarbonsyra. Hoglan F. A.) [Internatilnal Minerals & Chemical Corp.]. Швед. пат. 150472, 28.06.55

Пирролидонкарбоновую к-ту (**I**) экстрагируют из смеси, включающей **I** и глутаминовую к-ту (**II**), р-рителем, содержащим 85—96% вес. % насыщ. кетона с 3—5 атомами C и 15—4 вес.% воды. При этом значительная часть **II** отделяется от образовавшегося р-ра **I**. К р-ру прибавляют насыщ. нормальный одноатомный спирт с т. кип. 100—200°, полученный р-р концентрируют по крайней мере до насыщения р-ра **I**. При охлаждении из р-ра выкристаллизовывается **I**. **Б. Ф.**

55751 П. Способ производства тенилиденаминопиридинов (Thenylideneaminopyridines and production thereof) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 701705, 30.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 582 (англ.)]

Соединения, пригодные как лекарственные в-ва или полупродукты для них, получают р-цией аминопиридинов (2-амино- или 2-амино- 4-хлорпиридина) с альдегидом ф-лы RCHO (R — тиенил, который может иметь заместитель), напр. 2- или, 3-формилтиофеном, а также 5-хлор-2-формилтиофеном, в инертном органич. р-рителе. Смесь 56,1 ч. 2-формилтиофена, 47 ч. 2-аминопиридина и 230 ч. толуола кипятят, удаляя воду в виде азеотропа. Остаток перегоняют и получают 2-(тиен-2′-илметиленимино)-пиридин, т. пл. 54—56°. Получены также следующие производные пиридина: 2-(тиен-3′-илметиленимино)- 2-(5′-хлортиен-2′-илметиленимино)- т. кип. 90—91° и 143°/1—2 *мм*, 4-хлор-2-(тиен-2′-илметиленимино)-, 3-(тиен-2′-илметиленимино)- и 4-(тиен-3′-илметиленимино)-пиридин. Б. Ф.

55752 П. Способ получения пиридоксаль-5′-эфиров фосфорной кислоты и их солей. Каррер, Висконтини (Sätt att framställa pridoxal-5′-

fosforsyraester och dess salter. Karrer P., Viscontini M.) [F. Hoffmann La Roche and Co. A.-G.]. Швед. пат. 140495, 26.05.53

Способ получения указанных эфиров и их солей заключается в том, что для защиты альдегидной группы пиридоксаль обрабатывают гидразином, семикарбазидом или гидроксиламином; полученное производное фосфорилируют (в положение 5') метафосфорной к-той, а затем гидролизуют защищенную альдегидную группу 2 молями минер. к-ты (кроме фосфорной). Образующийся пиридоксаль-5'-эфир фосфорной к-ты, в случае надобности превращают в соответствующую соль. Б. Ф.

55753 П. 2,4-диэтилениминопиримидины и способ их получения. Хендри, Хомер, Роз (2,4-diethyleneimino pyrimidines and process of preparing same. Hendry James Allan, Homer Ronald Frederick, Rose Francis Leslie) [Imperial Chemical Industries Ltd.] Пат. США 2675386, 13.04.54

Патентуются производные пиримидина общей ф-лы XC = C(Y)C(X) = NC(X) = N, где два заместителя X представляют этилениминогруппы, а третий X и Y — H-атомы, галоиды, алкильные, фенильные, или β-нафтильные остатки, нитро-, алкокси- или алкиламиногруппы. Их получают р-цией этиленимина или его щел. металлич. производного с галоидпиримидином вышеприведенной ф-лы, в которой два заместителя X представлют галоиды а третий X и Y имеют вышеуказанные значения. Я. К.

55754 П. Способ получения ацильных производных гидразонов гетероциклических альдегидов (Procédé de production d'hydrazones d'aldéhydes hétérocycliques) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1073425, 24.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 762 (франц.)]

Действуют по одному из известных способов гетероциклич. альдегидами на гидразиды пиридинкарбоновых к-т, или гидразонами гетероциклич. альдегидов на ацилирующие производные пиридинкарбоновых к-т. Б. Ф.

55755 П. Способ получения новых индолинилпропионовых кислот. Берджел, Коэн, Атертон, Хит-Браун, Хьюз (Sätt at framställa nya indolinyl-propionsyror. Bergel F., Cohen A. Atherton F. R., Heath-Brown B., Hughes E. G.) [F. Hoffmann-La Roche and Co., A.-G.]. Швед. пат. 142542, 20.10.53

Способ получения указанных к-т заключается в том, что 4-оксинафтостирил бензилируют, полученный 4-бензилоксинафтостирил восстанавливают $LiAlH_4$, получая 4-бензилоксибенз-(*c,d*)-индолин, который ацилируют по атому N. Полученный 1-ацил-4-бензилоксибенз-(*c,d*)-индолин дебензилируют каталитич. гидрированием, продукт обрабатывают в присутствии CH_2O вторичным амином (морфолином или пиперидином). Образовавшийся 4-окси-5-(дизамещ. аминометил)-бенз-(*c,d*)-индолин обрабатывают в присутствии щел. металла в-вами общей ф-лы XCH_2Z (X — низшая карбалкокси-, карбобензилоксигруппа или CN, Z — низшая карбалкоксигруппа). При этом образуется замещ. в третьем положении 3,3,4—дигидро-5,6-(1',2')-бенз-3',7-ацилиминометиленкумарин, который обрабатывают щелочью для размыкания лактонного цикла и затем вводят в р-цию с амином (диалкиламином, метиламином, бензилметиламином, морфолином или пиперидином) в присутствии CH_2O. Получают α-(замещ. аминометил)-β-1-ацил-4-оксибенз-(*c,d*),-индолинил-5-пропионовую кислоту. Б. Ф.

55756 П. Способ получения солей 4-(β-амино-γ-бромпропил)-имидазола. Урбан (Sätt att framställa 4-(β-amino-γ-brompropyl)-imidasolsalter. Urban R.) [F. Hoffmann-La Roche and Co. A.-G.]. Швед. пат. 142256, 6.10.53

Способ заключается в р-ции β-амино-γ-имидазолил-4-пропанола (или его соли) с HBr, возможно в присутствии р-рителя (вода или CH_3COOH). Б. Ф.

55757 П. Способ получения производных имидазолина, замещенных во втором положении. Сайнерхолм, Джулс, Сакьюн (Förfarande för framställning av en i 2-ställning substituerad imidazolinförening. Synerholm M. E., Jules L. H., Sakyun M.) [Chas Pfizer & Co., Inc.]. Швед. пат. 150588, 5.07.55

Способ заключается в том, что 1-гидриндекарбоновую к-ту, 1-тетрагидронафталинкарбоновую к-ту, их сложные эфиры или нитрилы конденсируют с этилендиамином. Б. Ф.

55758 П. Способ получения основных гетероциклических гликолей. Шлак (Verfahren zur Herstellung von basischen heterocyclischen Glykolen. Schlack Paul). Пат. ГДР 4805, 14.04.54

Указанные гликоли получают р-цией альдегидов с соединениями общей ф-лы: HOR'NHRNHRNHR'OH, где R — 2-валентный (могущий быть и замещенным) остаток с 2—3 атомами C; R' — 2-валентный остаток с 2 и более атомами C, углеводородная цепь которого по крайней мере через 2 атома C от N-атома может быть прервана гетероатомом или группой, напр. O- и S-атомами или —NHCO- и — $NHSO_2$-группами. Гидрированием 1 моля этилендиамина и 2 молей δ-оксивалерианового альдегида на скелетном Ni-катализаторе получают N, N'-ди[5-оксиамил]-этилендиамин (I), т. пл. 43—44°. Продукт р-ции растворяют в 3-кратном кол-ве спирта, смешивают с 40%-ным водн. формальдгидом (50%-ный избыток), добавляют K_2CO_3 (в кол-ве, необходимом для связывания всей воды) и нагревают на водяной бане 30 мин.; р-р упаривают, остаток экстрагируют хлористым метиленом, р-ритель отгоняют в вакууме и получают с хорошим выходом N, N'-ди-[5-оксиамил]-тетрагидроимидазол, перегоняющийся в виде густой желтоватой жидкости при 207—209°/3 *мм*. Аналогично с бутиловым альдегидом получают 1,3-ди[5-оксиамил]-2-пропилтетрагидроимидазол. Эквивалентные кол-ва I и энантола смешивают с 4-кратным кол-вом бутилового спирта; при отгонке спирта и реакционной воды получают в остатке соответствующее имидазольное соединение. А. Е.-С.

55759 П. Пиридо-(2,3-*d*)-пиримидины и способ их получения. Хитчгинс, Робинс (Pyrido (2,3-d) pyrimidines and method of preparing same. Hitchings George H., Robins Roland K.) [Burroughs Wellcome and Co. (USA) Inc.]. Пат. США 2697710, 21.12.54

Для получения соединений общей ф-лы (I) (R и R'— меркапто-, фенокси- и аминогруппы, причем R может быть также OH, а R'—Cl; R"— H или низший алкил) вводят в р-цию 2,4-дихлорпиридо-(2,3-*d*)-пиримидин с NH_3, аминами, меркапто-соединениями или фенолами и выделяют полученные продукты. Ю. В.

55760 П. Способ получения изотрипиперидина. Реппе, Фридерих, Хас (Verfahren zur Herstellung von Isotripiperidin. Reppe Walter, Friederich Herbert, Haas Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 911263, 13.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6592 (нем.)]

Изотрипиперидин ф-лы (I) получают нагреванием пиперидина или смеси его с пиридином при 300—700°, в частности при 450—550°, в присутствии катализаторов дегидрирования, в частности таких, которые со-

держат окиси металлов 2-й группы периодич. системы (ZnO, MgO, окиси щел.-зем. металлов). Чистый I имеет т. пл. 97—98° и является полупродуктом. Я. К.

55761 П. Получение 2,4,6-*трис*-трихлорметил-1,3,5-триазина. Нортон (Preparation of 2,4,6-tristrichloromethyl-1,3,5-triazine. Norton Ted R.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 509672, 1.02.55

Для тримеризации сухого трихлорацетонитрила к нему прибавляют 0,2—15 мол.% AlX_3 и смесь насыщают галоидоводородом ф-лы HX (в ф-лах X — Cl или Br, причем $\geqslant$1 атом X должен быть Br), при т-ре от —40 до +20°. В течение р-ции т-ру смеси поддерживают $<$100° ($<$75°). 2,4,6-*трис*-трихлортриазин выделяют из затвердевшей реакционной смеси. Б. Ф.

55762 П. Способ получения смесей, содержащих тиоаммелин. Кёлер (Verfahren zur Herstellung thioammelinhaltiger Gemische. Köhler Rudolf) [Henkel und Cie, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 896348, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2055 (нем.)]

Нагреванием избытка дициандиамида (I) с NH_4CHNS некоторое время до 160°, затем медленно до т-ры ~200° получают смеси, содержащие тиоаммелин; в р-ции применяют до 1/2 веса I сверх стехиометрич. кол-ва. В. У.

55763 П. Способ получения гуанилмеламинов. Маклейн (Guanylmelamines and the preparation thereof. Maclean Alexander G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 500477, 9.03.54

Гуанилмеламины и их соли с к-тами получают обработкой дициандиамида безводн. галоидоводородом при 40—180°. В частности, указано получение ди- и тригуанилмеламинов и их солей. В. У.

55764 П. Способ получения эфиров 1-фенил-2,3-диметил-4-амино-5-пиразолон-N-фосфорной кислоты. Тонутти, Шёллер, Йонас (Förfarande för framställning av 1-fenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon-N-fosforsyraestrar. Tonutti E., Schoeller W., Jones J. I.) [Hilfgsemeinschaft zur Linderung der Not]. Швед. пат. 150790, 26.07.55

Способ получения диалкильных, дигалоидалкильных или диаралкильных эфиров указанной к-ты заключается в том, что моногалоидные соединения диэфиров фосфорной к-ты вводят в р-цию с 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолоном, нейтрализуя выделяющийся галоидоводород. Б. Ф.

55765 П. Способ получения аминоэфиров 10-фентиазинкарбоновых кислот. Дальбум (Förfaringssätt för framställning av basiska estrar av 10-fentiazinkarbonsyror. Dahlbom J. R.) [Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriker, Södertälje]. Швед. пат. 140298, 12.05.53

Соединения общей ф-лы ACOOR′NR″R‴, где A — 10-фентиазинил, который может содержать 1 или несколько заместителей, R′ — прямой или разветвленный углеводородный радикал, из R″ и R‴ — один или оба могут быть атомами H, алкилом или замещ. алкилом, причем эти алкилы могут быть соединены между собой при помощи связи C — C или гетероатома (O, S или N) таким образом, что вместе с атомом N они образуют гетероцикл, заключается в том, что в-во общей ф-лы AY вводят в р-цию с в-вом общей ф-лы ZR′X, где X — остаток первичного, вторичного или третичного амина, или группа атомов, способная к превращению в остаток одного из указанных аминов; Y и Z — заместители, которые при р-ции могут образовывать сложноэфирный мостик между A и R′. Получаемый при этой р-ции соответствующий эфир 10-фентиазинкарбоновой к-ты содержит в алкильной группе способный превращаться в аминогруппу остаток, которой затем переводят в аминогруппу. Б. Ф.

55766 П. Способ получения тритионов (Verfahren zur Herstellung von Trithionen) [Dr. A. Wander A.-G.]. Пат. ФРГ 909097, 12.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10104 (нем.)]

Способ получения 5-тион-1,2-дитиолов (тритионов) общей ф-лы RC = CR′ — CS — S — S (I) (R и R′ — H, или инертные заместители) заключается в том, что эфиры карбоновых или тиокарбоновых к-т, β-C-атом которых способен соединяться с S, или также (в присутствии H_2S) эфиры к-т с двойной или тройной связью между α- и β-C-атомами нагревают при 120—130° с в-вами, отдающими S, напр. P_4S_{10}, или с S, а также в присутствии инертных р-рителей, напр. CS_2 (под давлением). Из α-*н*-пропилацетоуксусного эфира получают I (R — CH_3, R′ — *н*-пропил), т. пл. 51.5°; аналогично получают (указаны R, R′ и т-ра плавления; 5-тион-1,2-дитиол = II): 3-фенил II, 126°; 4-фенил II, 123°; метил-II, 33°; 3-бензил, 4-фенил II, 84°; 3-метил, 4-бензил II, 72°; 3,4 ди-метил II, 96°; 3-*n*-диметиламинофенил II, 208°; 3,4-тетраметилен II, 102°; 3,4-триметилен II, 123°; 3-метил, 4-β-диэтиламиноэтил-II, хлоргидрат 202°. I можно применять в качестве терапевтических средств, протрав и промежуточных продуктов. В. У.

55767 П. Реактор для прямой гидратации этилена или пропилена. Хьюбнер (Reactors and reactions carried out therein. Huebner D. W.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 699088, 28.10.53. [J. Appl. Chem. 1954, 4, № 4, 387 (англ.)]

Аппарат отличается тем, что твердый катализатор размещается в несколько слоев, между которыми располагаются устройства для контактирования фаз (напр. барботажные тарелки). Реагенты (жидкость и газ) движутся через реактор противотоком так, что только часть жидкости соприкасается с катализатором и затем перемешивается с другой частью жидкости, стекающей помимо катализатора, на нижеразмещенной тарелке. В предлагаемом реакторе выход изопропанола при каталитич. гидратации пропилена повышается от 0,14 до 0,2 *кг/час* на 1 *л* катализатора. А. Р.

55768 П. Электрическая печь для производства сероуглерода. Паолони (Electric furnace for the manufacture of carbon disulphide. Paoloni Carlo) [Rumianca S. p. A.]. Пат. США 2708156, 10.05.55

Аппарат для произ-ва CS_2 из S и углеродсодержащего материала (УМ) имеет внешний кожух и вертикальную перегородку, образующую 2 концентрич. вертикальные камеры. Во внутреннюю камеру загружают УМ, для нагревания которого служат 2 электрода, расположенные вверху и на дне этой перегородки. Не содержащий C тонкоизмельченный материал-наполнитель располагается во внешней камере (ВК) и нагревается теплом, проходящим через радиальные отверстия в огнеупорной перегородке. Во ВК подается S, где она нагревается и испаряется. Аппарат снабжен приспособлениями для удаления продуктов р-ции из внутренней камеры, сепаратором для S с приспособлением для поддержания ее в ванне в расплавленном состоянии и трубопроводами для возвращения S из сепаратора во ВК. В. Ш.

55769 П. Аппаратура и метод производства металлических катализаторов. Дейвис, Нак (Apparatus and method of producing metal catalysts. Davis Oliver F., Nack Herman) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Канад. пат. 503427, 1.06.54

Метод произ-ва металлич. катализаторов, отличающийся тем, что термически разлагающиеся соединения металлов (I), напр. селеноводород, карбонил кобальта

или хрома, нагревают в неокисляющей атмосфере до разложения так, что пары I непрерывно поднимаются по вертикальной изолированной шахте навстречу движущимся противотоком частицам носителя размером от 0,0127 *мм* до 0,127 *мм*, на которых оседает образовавшийся I. Приведена схема аппарата. Ю. Г.

55770 П. Метод производства окисных катализаторов. Сиг (Method of producing gel-type inorganic oxide catalysts. Sieg Robert P.) [California Research Corp.]. Пат. США 2697066, 14.12.54

Процесс произ-ва окисных катализаторов высокотемпературной каталитич. конверсии углеводородов, заключающийся в том, что водн. р-р неорганич. соединения (I), способного при осаждении образовывать гель гидроокиси, смешивают с водн. суспензией диспергированного в воде органич. материала (II) с мол. в. 10^3—10^7 в кол-ве 3—30% от веса I в расчете на безводн. окисел и с конц-ией, недостаточной для образования органич. геля. Осаждают гель гидроокиси, причем он обволакивает частицы II, отмывают от растворимых в воде солей и сушат при т-ре >66°, но ниже т-ры заметного разложения II. Затем гель прокаливают для разложения и удаления II, причем получается устойчивый катализатор высокопористый и с большой поверхностью. Ю. Г.

55771 П. Приготовление соосажденного никель-циркониевого катализатора. Холи (Preparation of coprecipitated nickel-zirconium catalyst. Hawley Harold K.) [The Procter and Gamble Co. of Canada Ltd]. Канад. пат. 504673, 27.07.54

Метод приготовления никель-циркониевого катализатора гидрирования C = C связей органич. жидкостей, отличающийся тем, что водн. р-р нормальной или гидролизованной соли циркония, напр. сульфата (I), смешивают при т-ре не выше 74° с р-ром карбоната щел. металла (II), взятого не менее чем в трехкратном эквивалентном кол-ве. В эту смесь постепенно вливают р-р соли никеля, напр. сульфата, с конц-ией не выше 12% (III). Так, чтобы pH образовавшейся смеси был <8,2. Весовое соотношение Ni : Zr в р-ре от 3/1 до 10/1. Т-ра III должна быть <65°. Осадок отфильтровывают, отмывают от SO_4'', сушат и восстанавливают водородом или другим газом при т-ре 260—350°. Можно также III при т-ре 74° распыливать на поверхность р-ра I и II, находящейся при той же т-ре, после чего массу выдерживают при т-ре 74° и слабом перемешивании не менее 45 мин. и затем кипятят 30 мин. Ю. Г.

55772 П. Железные катализаторы (Iron catalysts) [Ruhrchemie A.-G. Lurgi Ges. für Waermetechnik]. Англ. пат. 702246, 13.01.54 [Fuel Abstrs, 1954, 15, № 4, 62 (англ.)]

Получение катализатора процесса Фишера — Тропша смешением суспензии гидроокиси железа и р-ра силиката калия (I) (содержание SiO_2 (II) 20—25% от веса Fe) с последующей обработкой азотной к-той для получения катализатора с отношением II : K_2O от 4 : 1 до 5 : 1, заключающееся в том, что для получения в катализаторе необходимого содерж. щел. металла только часть I, вводится виде K_2SiO_3, при этом отпадает необходимость в обработке. HNO_3. Ю. Г.

55773 П. Катализатор аминирования. Титер (Catalyst. Teter John W.) [Sinclair Refining Co.]. Канад. пат. 505681, 7.09.54

Катализатор аминирования, применяющийся в суспензиях, состоит из кобальта (30—70%) и носителя (I), представляющего собой кизельгур с небольшим кол-вом Al_2O_3. Размер частиц I существенно не превышает 10μ. Площадь поверхности I до осаждения Co ~1,5 $м^2/г$. Практически катализатор состоит из равных кол-в Co и кизельгура. Ю. Г.

55774 П. Процесс регенерации отработанного NiS катализатора. Хендел (Process of regenerating a spent nickel sulfide hydrofining catalyst. Hendel Frank J.) [Wigton-Abbott Corp.]. Пат. США 2697078, 14.12.54

Процесс регенерации отработанного NiS-катализатора гидрирования пропусканием через его слой H_2-содержащего газа при повышенной т-ре и давлении. Из отходящих газов выделяют жидкие продукты, а газообразные освобождают от H_2S и возвращают в процесс, добавляя 1 объем водяного пара на 5—15 объемов обратного газа. H_2O диссоциирует на катализаторе и, таким образом, поддерживает конц-ию H_2 в циркулирующих газах практически постоянной. Ю. Г.

См. также: 53942, 53945, 53946, 53953, 53984, 54088, 54344, 54345—54347, 54728, 54860, 54865, 56893

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

55775. Новые красители для искусственных и синтетических волокон. Кемпбелл (What's new in dyestuffs. Campbell Jerome), Mod. Text. Mag., 1954, 35, № 9, 34, 35, 66 (англ.)

Для крашения вискозного волокна выпущены индантрены (фирма General Dyestuff Corp.): коричневый GL (паста), зеленовато-синий 3G (двойная паста) и яркосиний 4G (паста), прямые красители, обрабатываемые на волокне бензофиксом CWF, прочные к стирке и свету фастузолы синий L6GA и яркосиний L8GA, устойчивые к несминаемой отделке; для крашения ацетатного шелка — целлитон прочносиний LAFR с хорошей прочностью к действию обесцвечивающих газов; для крашения найлона с шерстью — ряд супраланов; для крашения акриловых волокон (орлона 42) красители типа основных — генакрилы; для крашения дакрона — ряд целлитонов. Для крашения вискозного волокна выпущены 13 купрофенилов (фирма Geigy A.—G.) — азокрасителей, дающих клен невидные соединения с Cu при обработке окрасок $CuSO_4$ или гикофиксом 67, а также дифенилы с маркой W, дающие без последующей обработки окраски удовлетворительной прочности к мокрым обработкам и поту. Для вискозного волокна и хлопка выпущен светопрочный солантин синий BLL; при последующей обработке наккуфиксом окраски становятся прочными к мокрым обработкам без потери светопрочности; пригодный для спецодежды и прорезиненных тканей националь сернистый яркозеленый 5 BCF; для крашения дакрона — амакроны с хорошей прочностью к свету, стирке и сублимации. Для ацетатного шелка выпущен амацел синий LWGF (фирма American Aniline Products Inc.), прочный к обесцвечивающим газам. Фирма Nova Chemical Corp. выпустила для ацетатного шелка новый продукт — ингибитор GFN, для защиты от выцветания под действием обесцвечивающих газов; для найлона, шерсти и шелка — металлсодержащие красители виалоны. Для найлона выпущены капрацилы (фирма Du Pont de Nemours and Co.) к хорошей прочностью к свету, стирке, хим. очистке, сухому трению и сублимации; для дакрона — латили, устойчивые к обесцвечивающим газам и стирке. Фирма Nyanza Color and Chemical Co.) выпустила для найлона ряд ниаланов, красящих из нейтр. или слабокислых ванн, прочных к свету и стирке. О. С.

55776. Новый метод очистки прямых красителей. Мельников Б. Н., Морыганов П. В. (直接染料新的提純法.Мельников Б. Н., Морыганов П. В), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 1, 11—14 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 15106.

55777 К. Получение азокрасителей. Чекалин М. А., Еремин Ф. Ф. Перевод с русс. (Fabricarea colorantilor azotici. Cekalin M. A., Eremin F. F., Trad. din limba rusa. Bucuresti, Ed. tehnică, 1954, 455 p. 29.50 lei) (рум.)

55778 П. Моноазокрасители. Цоллингер, Рюгг (Monoazo-dyestuffs. Zollinger Heinrich, Ruegg Rudolf) [Ciba Ltd.]. Пат. США 2668811, 9.02.54

Предложены моноазокрасители, строение которых в виде свободной к-ты соответствует общей ф-ле (I), где R′ — бензольный остаток, содержащий не меньше одного насыщ. C_{3-8}-углеводородного заместителя; R′ — бензольный остаток; R″ — фенил, диалкиламино- или фенил-(алкил)-аминогруппа, или — NHX; X — насыщ. углеводородный остаток; n — 0 или 1. В. У.

55779 П. Азокрасители. Гунст (Azo-dyestuffs. Gunst Raymond) [Ciba Ltd.]. Пат. США 2686179, 10.08.54

Патентуется краситель ф-лы (I):

55780 П. Моноазокрасители и способ их получения (Colorants monoazoiques et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1079814, 2.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 8, 643 (франц.)]

Щел. соли моноазокрасителей общей ф-лы (I) (R — остаток n-фенилена, который может содержать заместители R′ — замещ. или незамещ. фенил; один R″ — Н, другой R″ — сульфогруппа) окрашивают шерсть в слабокислой ванне, давая ровные красные окраски, прочные к валке и морской воде. О. С.

55781 П. Способ получения нерастворимых коричневых азокрасителей на волокне (Process for producing insoluble brown azodyestuffs on the fibre) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 718560, 17.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 2, 111 (англ.)]

4-Аминодифениламин и его замещенные диазотируют и сочетают с триазиновым производным 1,6- или 2,7-аминонафтола с образованием нерастворимого коричневого азокрасителя на целлюлозном волокне. Триазиновые производные получают конденсацией 1, 2 или 3 молей 1,6- или 2,7-аминонафтола (или их N-алкил-, N-аралкил-, N-арил- или N-циклоалкилпроизводных) с 1 молем 2,4,6-тригалоидтриазина или продукта превращения последнего, содержащего не меньше одного подвижного атома галоида. Соединение ф-лы (I), где R равно $-C=N-C=N-C(NHC_6H_5)=N$ дает с диазотированным 4-амино-3-метоксидифениламином темнокоричневые тона. В. У.

55782 П. Способ получения дис- и полиазокрасителей (Procédé de fabrication d'un colorant diazoique et polyazoique) [Sandoz S.-A.]. Швейц. пат. 288960—288968, 1.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3576—3577 (нем.)], Доп. к швейц. пат. 285773 (РЖХим, 1955, 44318)

Галоидангидридфумаровой кислоты, в особенности фумарилхлорид (I), конденсируют при 20° с 2 молями аминоазокрасителя из диазотированной 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты (II) и $м$-толуидина (III) или из II и 2-метокси-5-ацетаминоанилина в водн. р-ре. При этом получают красители в виде коричневого до красного порошков, окрашивающие волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в цвета от желтого до оранжевого. Конденсацией I : с 2 молями аминоазокрасителя 4-амино-1,1′-азобензол-3,4′-дисульфокислота (IV)→III или IV→n-ксилидин, или с 2 молями аминоазокрасителя, полученного сочетанием диазотированной II с III, повторным диазотированием и сочетанием с 2-метокси-5-метиланилином, или с 2 молями красителя II→III→III или II→$м$-ацетаминоанилин→III, получают коричневые порошки красителей, красящие в желто-оранжевый цвет. Конденсацией I с 2 молями аминоазокрасителя, полученного сочетанием диазотированного IV с III затем ацилированием n-нитробензоилхлоридом и восстановлением нитрогруппы, или с 2 молями аминоазокрасителя сульфаниловая к-та → 1-нафтиламин-6-сульфокислота → III получают коричневые порошки красителей, красящие в желтый цвет. В. У.

55783 П. Способ получения медьсодержащих моноазокрасителей. Рукштуль, Верли (Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Monoazofarbstoffe. Ruckstuhl Hans, Wehrli Walter) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 889044, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 13, 3012 (нем.)]

В азокрасителе общей ф-лы (I) (R — органич. остаток R′ — Н, алкил, алкоксил, галоид или NO_2) заменяют аминогруппу на оксигруппу и обрабатывают полученный оксиазокраситель Cu-солями в присутствии окислителя, после чего отщепляют сульфоэфирную группу омыляющими средствами. Р-р Na-соли I + $NaNO_2$ приливают к разб. HCl, обрабатывают $CuSO_4$ + H_2O_2 в присутствии Na-ацетата и нагревают с разб. NaOH при 80—85°; получают краситель, растворимый в водн. р-ре соды с фиолетовой, в конц. H_2SO_4 с синевато-красной окраской. По этому способу получают красители из I (R — $CH_3C_6H_4$; R′ — Cl), I (R — $CH_3C_6H_4$; R′ — NO_2) или I (R—$CH_3C_6H_4$; R′ — OCH_3). Указанные моноазокрасители являются азосоставляющими для получения из них дис- и полиазокрасителей. Ю. В.

55784 П. Получение Cu-содержащих комплексов прямых дисазокрасителей (Manufacture of cupriferous disazodyestuffs) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 697416, 23.09.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 11, 463 (англ.)]

Прямые дисазокрасители, окрашивающие хлопок в цвет бордо и обладающие хорошей светопрочностью, не снижающейся после обработки для придания несминаемости мочевиноформальдегидными препаратами, получают из дисазосоединений ф-лы (I) (один X — Н, второй X — SO_3H; Y — галоид, OH, NH_2 или NH-арил.; R — бензольный радикал, содержащий в ортоположении к азогруппе галоид, алкоксил или OH, и

предпочтительно SO_2NH_2- или SO_3H-группы. *A* может содержать заместители). Хлористый циануp конденсируют с 1 молем Н-к-ты, 1 молем аминоазокрасителя, полученного диазотированием *n*-толуолсульфокислого эфира Аш-к-ты и сочетанием его с *n*-крезидином, и 1 молем анилина. Продукт, полученный после удаления гидролизом *n*-толуолсульфонила, сочетают с диазотированной 2-амино-анизол-4-сульфокислотой, затем нагревают с аммичным р-ром сульфата меди и таким образом получают медный комплекс. Н. С.

55785 П. Способ получения устойчивых восстановленных растворов сернистых красителей (Solution stable d'un colorant de cuve au soufre réduit) [Southern Dyestuff Corp.]. Швейц пат. 295364, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8907 (нем.)]

Устойчивые восстановленные р-ры получают из сернистых красителей, производных соединений общей ф-лы (I): (R—C_6-ядро, содержащее ≥ 2 двойных связей и пара-положение которого замещено O; ароматич. ядро A содержит по меньшей мере еще одно другое кольцо). Водн. р-ры содержат еще восстановитель в таком кол-ве, чтобы щелочность р-ра не превышала 1% NaOH. В. У.

55786 П. Способ получения кубовых красителей (Procédé pour la préparation de colorants de cuve) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1079917, 3.12 54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 643 (франц.)]

Кубовые антрахиноновые красители получают р-цией следующих соединений: а) аминоантрахинонов, содержащих, предпочтительно, в орто-положении к аминогруппе другую аминогруппу, окси-, меркапто-группу или галоид и б) дикарбоновых к-т, общей ф-лы HOOC — R — R' — R'' — COOH, предпочтительно, в виде их хлорангидридов (R' — гетероциклич. 5- или 6-членное кольцо, содержащее не менее 2 атомов C; R и R'' — одинаковые или различные арилы, каждый из которых связан с атомом C гетероцикла R'); полученные амиды могут быть превращены в азолы. Красители окрашивают растительные волокна или регенерированную целлюлозу в прочные желтые, оранжевые, красные или синие оттенки. О. С.

55787 П. Бромпроизводные диантронэтиленов и способ их получения (Dérivés bromés de dianthrone éthylènes et leur préparation) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Франц. пат. 1069900, 13.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 229 (франц.)]

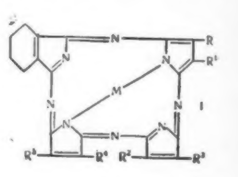
При действии Br_2 на кубовые красители от красного до фиолетового цвета, получаемые по способу, описанному в франц. пат. 644782 и обладающие скелетом диантронэтилена с различными заместителями в антрахиноновых ядрах, образуются красители, дающие при замешивании с маслом полиграфич. краски темносинего цвета. О. С.

55788 П. Способ получения тетрасернокислых полуэфиров 3,3'-алкилсульфонилиндантренов. Харди, Уэстлейк (Procédé de préparation de semi-esters de l'acide tétrasulfurique avec les 3,3'-alkylsylfonylindanthrenes. Hardy William B., Westlake Harry E., Jr). [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1080089, 6.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 643 — 645 (франц.)]

Тетрасернокислые полуэфиры общей ф-лы (I) (R — алкил с 1 — 4 атомами C; R'— катион) получают окислением дисернокислого полуэфира лейкосоединения 2-аминоантрахинон-3-алкилсульфона общей ф-лы (II) при помощи окислителя, напр. NiO_2, в щел. среде. Полученные полуэфиры окрашивают целлюлозные волокна в очень светопрочные зеленовато-синие цвета. О. С.

55789 П. Красители (Matiéres colorantes nouvelles) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1032706, 3.07.53 [Teintex, 1953, **18**, № 12, 801 (франц)].

Красители общей ф-лы (I) (M — металл с атомным номером предпочтительно 24—29 или 2 атома H; R, R^1, R^2, R^3, R^4 и R^5 — H или замещ. или незамещ. углеводородные остатки, которые могут соединяться попарно для образования алициклич., ароматич. или хиноидных ядер; H-атомы циклоалкильного ядра могут быть замещены) получают нагреванием одного или нескольких следующих соединений: δ-тетрагидрофталонитрила (возможно замещ.), фталонитрила, динитрила малеиновой или фумаровой к-ты, возможно замещенного в присутствии или отсутствие металлов указанного типа. Р-цию проводят предпочтительно в присутствии катализатора, содержащего Mo или W. Красители легко диспергируются и дают окраски от фиолетового до красновато-синего цветов. О. С.



55790 П. Получение производных 1,4-фенилендиамин-N^4-сульфокислоты (Preparation of derivatives of 1 : 4-diaminobenzene-N^4-sulphonic acid) [Compagnie Française des Matières Colorantes S. a. r. L.). Англ. пат. 694929, 29.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6594 (нем.)]

N^1-Фенил-1,4-фенилендиамин-N^4-сульфокислый Na получают нагреванием N-(4-нитрофенил)-анилина с $NaHSO_3$, Na_2SO_3, водой и спиртом в автоклаве при 130°. Полученный продукт растворим в воде. Он применяется при крашении и печати по тканям. В. У.

55791 П. Способ получения аминозамещенных арил- или диарилдисульфимидов. Хентрих, Ион, Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von aminosubstituierten Aryl- oder Diaryldisulfimiden. Hentrich Winfried, John Friedrich, Engelbrecht Heinz-Joachim) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 4153, 17.09.53

Предложен способ получения арил- и диарилдисульфимидов с аминогруппами в ароматич. ядрах. Способ состоит в том, что арил- или диарилсульфимиды, содержащие галоид в ядре в положении 4 к дисульфимидной группе, нагревают при т-рах >80° (предпочтительно, при 180—210°) и повышенном давлении с аммиаком, первичными или вторичными аминами. Так, 90 вес. ч. 4-бромдибензолдисульфимид калия, 300. объемн. ч. р-ра CH_3NH_2 (30%), 700 объемн. ч. воды и 5 вес. ч. медной бронзы нагревают в автоклаве 14 час при 180°, после чего добавляют немного водн. KOH, отгоняют избыточный CH_3NH_2 (нагреванием до кипения), отфильтровывают Cu и из фильтрата нагреванием с конц. водн. KOH осаждают K-соль 4-метиламинодибензолдисульфимида, которую после охлаждения р-ра отфильтровывают и перекристаллизовывают сначала из небольшого кол-ва воды, потом из CH_3OH; выход 55% (теор.), т. пл. 251 — 253°. Из маточного р-ра можно

выделить дополнительные кол-ва K-соли. Аналогично получены 4-метиламинодибензолдисульфимид (из 4-хлордибензолдисульфимида калия) с выходом 62% (теор.), ди-4,4′-метиламинодибензолдисульфимид калия с выходом 40% (теор.) (из 4,4-дибромдибензолдисульфимид калия), 4,4′-диаминодибензолдисульфимид (из 4,4′-дихлорбензолдисульфимид натрия). Описаны также следующие красители производные антрахинон. Из 22,3 вес. ч. 1-аминоантрахинона и 20 вес. ч. 4,4′-дихлордибензолдисульфимида калия в присутствии 400 объемн. ч. амилового спирта, 8,0 вес. ч. безводн. K_2CO_3, 0,5 вес. ч. ацетата меди, 0,5 вес. ч. медной бронзы нагреванием в автоклаве в течение 10 час. при 200° получен в виде K-соли краситель строения ф-лы (I) окрашивающий шерсть в коричневые тона. Аналогичным путем из 11,9 вес. ч. 1,5-диаминоантрахинона и 46,5 вес. ч. 4-бромбензол-нафталин-1′-дисульфимида калия в присутствии 750 объемн. ч. амилового спирта, 15 вес. ч. безводн. K_2CO_3, 0,5 вес. ч. ацетата калия и 0,5 ч. медной бронзы нагреванием в автоклаве при перемешивании в течение 12 час. при ~ 200° получен в виде K-соли краситель, представляющий собой по строению 1,5-диаминоантрахинон, водород обеих аминогрупп которого замещен на радикал ф-лы (II). Этот краситель окрашивает шерсть из кислой ванны в фиолетовые тона, прочные к свету и валке. Получаемые этим способом в-ва являются также полупродуктами для поверхностно-активных в-в, лечебных препаратов, инсектофунгицидов и др. Я. К.

55792 П. Получение иминодикарбоновых кислот и их функциональных производных (Manufacture of iminodicarboxylic acids and functional derivatives thereof) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 718509, 17.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 54 (англ.)]

Соединения общей ф-лы $(HO)_p - R - [CH_2 - N(C_mH_{2m}COOH)_2]_n$ (I) [R — замещ. или незамещ. фенил; $m = 1$ или 2; $n < 5$; $p < 4$; причем по крайней мере один остаток $CH_2 - N(C_mH_{2m}COOH)_2$ находится в орто-положении к оксигруппе] и функциональные производные этих к-т способны к образованию металлич. комплексов с ионами различных металлов. I, полученные из фенолов, могут применяться для предотвращения образования или растворения Ca-мыл. I, содержащие высшие алкилы, напр. бутил или амил, пригодны в качестве вспомогательных в-в при мерсеризации. Cu-, Zn- и Hg-соли I пригодны в качестве противогнилостных средств. I, являющиеся красителями, лучше применять в форме их Cu- или Cr-комплексов. В. У.

55793 П. Оптически отбеливающие вещества и способ их получения (Agents de blanchiment optique et leur procédé de préparation) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1039313, 6.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 4, 307 (франц.)]

Для получения оптически отбеливающих в-в в р-цию вводят: а) альдегиды, к-ты или их функциональные производные, напр. бензоилхлорид, *o*-хлорбензоилхлорид или хлорангидрид коричной к-ты и б) соединения общей ф-лы (I) (R‴ — простая связь или группа — C(R)= =C(R)—, где R — H или одинаковые или разные насыщ. или ненасыщ. алкилы; R″ — O, S или N≡). Полученные бисазолы общей ф-лы (II) (R′ — одинаковые или разные арилы или насыщ. или ненасыщ. алкилы или аралкилы; R″ и R‴ имеют вышеуказанные значения) могут быть сульфированы. Эти соединения, обладающие значительной флуоресценцией и высоким сродством к растительным волокнам, применимы для оптич. отбеливания целлюлозных текстильных материалов, бумаги, моющих и косметич. в-в и т. д. О. С.

55794 П. Средство для увеличения яркости. Савидж, Томас (Aufhellungsmittel. Savidge Leslie Noel, Thomas Richard) [Unilever Ltd]. Пат. ФРГ 899490, 14.12.53 [Textil-Paraxis, 1954, **9**, № 7, 678 (нем.)]

Средство для увеличения яркости содержит в-во общей ф-лы $\{4\text{-}[C_6H_{5-m}(OR)_mCONH]-C_6H_3(2\text{-}SO_3H)-CH=\}_2$ или его соль (R — алкил, арил или аралкил; *m* — целое число). Конечные бензольные ядра содержат или не меньше одной RO-группы в положениях 2, 4 или 6, или другие заместители в положении 4; в этих бензольных ядрах только одно из положений 2 и 3 и только одно из положений 5 и 6 могут содержать заместители. В. У.

См. также: 53477, 53638, 53639, 54014, 54142, 54304, 54439, 54450, 54662, 54712, 54856, 55691, 55988—55990, 56757, 56956, 57047

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

55795. Повышение прочности окраски к стирке путем химического модифицирования шерсти. Александер (Verbesserung der Waschechtheit von Färbungen durch chemische Modifizierung von Wolle. Alexander P.), Melliand. Textilber., 1953, **34**, № 9, 855—857 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1954, 49003.

55796. Расшлихтовка с применением панкреатина. Власова М. В. (採用胰澱粉酶退漿．芙拉索娃) 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1955, № 12, 44 (кит.) Перевод. См. РЖХим, 1955, 56527

55797. Оптически отбеливающие средства. Граупнер (Optische Aufheller. Graupner Werner), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 9, 538—540 (нем.)

Популярный обзор по строению и применению оптически отбеливающих средств. Библ. 4 назв. В. Ш.

55798. Отделка тканей из синтетических волокон. Андрин, Суон (Finishing fabrics of man-made fibers. Andreen J. H., Swan L. D.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 11, P350—P354 (англ.)

Дана характеристика свойств волокон орлон, дакрон и найлон. Описаны технологич. процессы отделки тканей из указанных волокон с целью стабилизации размеров, придания эластичности и устойчивости к образованию ворса. Такие операции, как расчесывание ткани с помощью цилиндрич. щетки, вращающейся противоположно направлению движения ткани, применение опаливания, а также крашение при высокой т-ре, увеличивают устойчивость ткани к образованию ворса. Л. С.

55799. Единая теория крашения текстильных материалов. Боултон (Die Einheitstheorie der Textilfärbung. Boulton John), Melliand Textilber., 1953, **34**, № 6, 527—530 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1954, 22660.

55800. Изучение факторов, влияющих на прочность окрасок к трению.— (A study of factors which influence the fastness to crocking.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 2, P 34—P 40 (англ.)

Исследовано влияние следующих факторов на прочность окрасок на миткале к сухому и мокрому трению: характера подготовки ткани, свойств красителя, способов крашения и способов последующей обработки. Прочность определялась по стандартному методу (J. Soc. Dyers Colourists, 1940, **56**, 261) независимо в

5 лабораториях с последующим обобщением результатов одним наблюдателем. Образец суровья был разделен на три равные части; одна из них только отваривалась (образец А), другая отваривалась и отбеливалась (образец Б), третья мерсеризовалась, отваривалась и отбеливалась (образец В.) Крашение и отделка образцов А, Б и В производились в одинаковых условиях. Крашение производилось кубовыми и нерастворимыми азокрасителями, печатание — кубовыми, нерастворимыми азокрасителями и пигментами. Применены три способа фиксирования кубовых красителей после плюсования суспензией: запаривание, восстановление в аппарате Вильямса и восстановление в роликовой красильной машине. Применены 4 вида последующей обработки: сильная мыловка с промывкой; аппретирование меламиноформальдегидной смолой; латексом из СК или силиконовой смолой. Во всех случаях прочность к мокрому трению ниже, чем к сухому. Установлено хорошее совпадение результатов оценки в разных лабораториях. Характер подготовки (образцы А, Б, В) отразился только на прочности кубовых красителей к мокрому трению. Лучшие результаты по прочности к трению показали окраски кубовыми красителями, затем набивки и окраски нерастворимыми азокрасителями. Для кубовых красителей худшие результаты получены при фиксировании запариванием. Образцы, напечатанные разными красителями, и образцы с различными аппретами почти не отличаются по прочности. Были исследованы также производственные образцы холодного и сернистого крашения; установлено, что последующая обработка не изменяет прочности к трению. Отмечено, что снижение прочности к трению является результатом отложения красителей на поверхности; этот показатель может быть улучшен применением методов, обеспечивающих лучший прокрас, и улучшением подготовки тканей. Л. Б.

55801. Крашение штапельного волокна непрерывным способом. Березина В. А., Текстильная пром-сть, 1955, № 7, 8—9

Описаны опыты по крашению вискозного штапельного волокна непрерывным способом на полупроизводственном шерстомойном агрегате кубовыми, ледяными и сернистыми красителями. Лучшие результаты достигнуты при добавке в красильную ванну смачивателя, при модуле ванны 1 : 400 и т-ре для кубовых красителей 30—40—65°, для сернистых 75—80°. Проходной агрегат для непрерывного крашения и последующей промывки волокна должен состоять из 4—5 барок объемом по 1 $м^3$ и иметь автоматич. регулирование т-ры, уровня и конц-ии красильных ванн и механизированную подачу волокна в машину, его передвижение и выгрузку. Е. Т.

55802. Крашение трикотажа кубовыми красителями. Углирж (Barvení úpletu kypovými barvivy. Uhlíř Zdeněk), Textil, 1955, **10**, № 6, 177—179 (чеш.)

Для крашения хлопчатобумажного трикотажа рекомендуются 2 метода: 1) модификация обычного метода кубового крашения (в красильную ванну, кроме красителя, NaOH и $Na_2S_2O_4$, добавляют небольшие кол-ва NH_4OH (25%-ного) и $NaNO_2$, ванну нагревают от 40—45° до 60—80°); 2) модификация суспензионного метода (в красильную ванну при 50° добавляют $NaNO_2$, NH_4OH (25%-ный) выравниватель и затем суспензию невосстановленного красителя, т-ру в течение 20 мин. повышают до 80°, затем постепенно добавляют все нужное кол-во NaOH и $Na_2S_2O_4$ и ванне дают охлаждаться 45—50 мин.). В обоих случаях длительность процесса (от подготовки до окончательной промывки материала) 4—6 час. Качество окраски получается высокое. З. Б.

55803. Способность к окрашиванию новых синтетических волокон. Керн (The dyeability of modern synthetics. Kern Jean G.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 1, 22—28 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 30384.

55804. Вопросы отделки изделий из синтетических волокон I. Фитца (Die Situation der Chemiefaserausrüstung (I). Fitza Erich), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955 № 9, 604—606 (нем.)

Описаны затруднения, возникающие при крашении синтетич. волокон (из-за их гидрофобности), при нагреве изделий из термопластичных волокон, при переработке синтетич. волокон вследствие электризации, а также проблемы отделки смолами изделий из смесок различных синтетич. волокон. А. П.

55805. Противосминаемая отделка хлопчатобумажных тканей. Боргетти (The application of wrinkle-resistant finishes to cotton. Borghetty Hector C.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 17, 557—560 (англ.)

Общие замечания о способах применения аппретов, содержащих мономеры, полимеризующиеся в смолы внутри волокна. Оптимальное содержание этих смол в волокне 4,5%; полимеризацию рекомендуется проводить в течение 3 мин. при 149°. Отмечено, что намечается переход от мочевино- и меламиноформальдегидных смол, склонных к пожелтению при обработках хлором, к другим видам смол. В. Ш.

55806. Применение сернистых красителей для консервирования сетеснастных материалов. Попова С. Л., Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 213—218

Изучалось влияние крашения хлопчатобумажных ниток сернистыми красителями на их механич. прочность, устойчивость к хранению, к действию света и атмосферных условий, к действию разрушающих целлюлозу бактерий, к вымыванию меди водой. Установлено, что при обработке хлопчатобумажных ниток некоторыми марками сернистых красителей с закреплением р-ром смеси $CuSO_4$ с $K_2Cr_2O_7$ прочность волокон снижается незначительно. При хранении окрашенных таким образом волокон в лаборатории в течение 3 лет их прочность не снизилась. Окрашенные волокна более устойчивы к действию света и атмосферных влияний, чем неокрашенные, обладают хорошей устойчивостью к действию микроорганизмов и к вымыванию меди. Лучшие результаты были получены при применении желто-коричневого сернистого красителя. Метод обработки экономичен и рекомендуется для применения при фабричном консервировании сетематериалов. И. Э.

55807. Влияние веществ, входящих в состав закрепительных растворов, на сетеснастные материалы. Попова С. Л., Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 219—226

При испытании хлопчатобумажных ниток, обработанных р-рами $CuSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, обнаруживается значительное падение вязкости 0,1%-ных медно-аммиачных р-ров целлюлозы, увеличение содержания альдегидных и карбоксильных групп, в то время как прочность ниток при этом может оставаться без изменения. Следовательно, физ.-хим. методы испытания поврежденности волокон сетей являются более чувствительными, чем механические. Рекомендуется применять метод определения вязкости медно-аммиачных р-ров целлюлозы. При действии $CuSO_4$ на целлюлозу, происходит не только ее гидролиз, но и окисление, что доказывается увеличением кол-ва карбоксильных групп. Р-ры $K_2Cr_2O_7$ сильнее разрушают целлюлозу чем р-ры $CuSO_4$. Для предохранения сетематериалов от разрушения при их консервировании рекомендуется следующий режим процесса закрепления: конц-ия

$CuSO_4 \leqslant 12—15$ *г/л*, $K_2Cr_2O_7 \leqslant 5—6$ *г/л*, pH р-ра 4—5, т-ра 50—60°, продолжительность обработки 20—25 мин. И. Э.

55808. **Влияние света и атмосферных условий на сетеснастные материалы. Попова С. Л.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 227—233

При действии света на хлопчатобумажные нитки прочность их уменьшается, причем прочность суровых ниток снижается меньше, чем отваренных. Относительная потеря прочности больше у ниток с меньшим диаметром, чем у более толстых. Нитки, консервированные дублением или крашением с закреплением $CuSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, отличаются большей устойчивостью к свету. Наиболее светоустойчивы нитки, обработанные красителем прямым коричневым «К» с последующим закреплением солями меди и хрома. Под действием света уменьшается вязкость целлюлозы, повышается кол-во целлюлозы, растворимой в щелочи; сначала значительно увеличивается кол-во карбоксильных групп и незначительно альдегидных. В дальнейшем резко увеличивается кол-во альдегидных групп, а повышение карбоксильных групп замедляется. При длительном действии света целлюлоза разрушается до образования водорастворимых продуктов. И. Э.

55809. **Исследование процессов разрушения сетематериалов микроорганизмами. Попова С. Л.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 234—241

Изучались хим. и физ.-мех. изменения хлопчатобум. и льняных ниток при выдерживании в реке в течение 5, 10, 15 дней и при действии целлюлозоразрушающих бактерий в лабор. условиях в течение 5, 10, 15 и 20 дней. Содержание целлюлозы в нитках остается без изменения, воскообразные и пектиновые в-ва полностью не вымываются. Это говорит о том, что эти в-ва находятся не только на поверхности волокон, но и внутри их. В нитках, находившихся в водоеме, значительно увеличилось содержание золы, повидимому, за счет осаждения металлов из речной воды. Нитки, подвергавшиеся действию микроорганизмов, после промывки и сушки при 18—20° и относительной влажности воздуха 60—70% имели значительно меньшую прочность, большую неравномерность по разрыву и меньший вес. При действии на целлюлозу микроорганизмов молекулы последней разрушаются полностью с образованием низкомолекулярных водорастворимых продуктов. Разрушение целлюлозы и пектиновых в-в при этом протекает одновременно. Присутствие лигнина в льняных нитках не предохраняет их от разрушения микроорганизмами. Потеря веса сетематериалов может служить критерием степени их поврежденности микроорганизмами. И. Э.

55810. **Противогнилостная стойкость консервированных сетематериалов. Иванов В. Д.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 242—256

Изучалась возможность ускорения и упрощения метода противогнилостного консервирования сетематериалов. Проведены опыты консервирования сетематериалов с применением елового и дубового экстракта с закреплением различными закрепителями однованным и двухванным способом. Определялась прочность консервированных сетей до и после выдерживания их в водоеме в течение 1,2 и 3 месяцев. Установлено, что при испытании в водоеме наибольшую противогнилостную устойчивость имели образцы сетей, консервированных двухванным способом с применением закрепителей, содержащих хромат-ион, причем указанная устойчивость сетематериалов повышается с увеличением содержания в них меди. При консервировании в одной ванне с применением закиси меди и «тесталина» (торговое название патентованного препарата, содержащего 75% закиси меди) устойчивость против гниения, даже при значительном расходе меди, недостаточна. Такие же результаты получены при однованном методе с применением колл. медноаммонийтанидных р-ров. И. Э.

55811. **Метод определения пригодности дубильных экстрактов для консервирования сетематериалов. Иванов В. Д.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 257—264

Описывается метод испытания дубителей, применяемых для консервирования сетеснастных материалов, который позволяет определить для исследуемого дубильного в-ва наиболее выгодные условия обработки сетематериалов в отношении конц-ии хромпика, т-ры и длительности, при которых на консервируемых сетематериалах откладывается максим. кол-во меди при миним. расходе хим. продуктов. Описываемый метод позволяет также определять пригодность и условия применения новых растительных или синтетич. дубителей для консервирования сетей. Метод состоит в том, что образцы сетематериалов пропитывают р-ром дубильного в-ва с последующим закреплением р-ром смеси $CuSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, содержащим разные кол-ва последнего. После промывки в образцах определяют содержание меди электролизом. Затем вычерчивают характеристич. кривую испытуемого дубителя, откладывая на оси абсцисс кол-ва хромпика, по оси ординат кол-ва меди, соответствующие различным конц-иям хромпика в закрепительном р-ре. И. Э.

55812. **О фабричном контроле промывки консервированных сетематериалов. Иванов В. Д.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 265—267

Промывку сетематериалов после их консервирования меднохромотанидными соединениями рекомендуется проводить подщелоченной до pH 9—10 водой, контролируя процесс определением pH. Для определения pH промывных вод предлагается применять универсальный индикатор следующего состава: метилкрасный 0,2 *г*, бромтимол-синий 0,4 *г*, тимолсиний 0,4 *г*, фенолфталеин 0,2 *г*, 70%-ного спирта до 1 *л*. И. Э.

55813. **Определение хрома в сетематериалах каталитическим окислением в щелочной среде. Иванов В. Д.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **30**, 268—270

Для определения содержания хрома в консервированных сетематериалах рекомендуется применять метод каталитич. окисления окиси хрома прокаливанием на воздухе с 2 ч. Na_2CO_3 и 1 ч. MgO. И. Э.

55814. **Колориметрический способ количественного определения кубозолей. Ростовцев В. Е.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 7, 27

Путем окисления водн. р-ров кубозолей хлорамином в присутствии защитного в-ва (ОП-10) получены устойчивые гидрозоли, колориметрированием которых определено содержание красящего в-ва. К 10 *мл* р-ра кубозоля, содержащего ~1 *г/л* красителя, добавляют 10 *мл* р-ра препарата ОП-10 (5 *г/л*), 10 *мл* р-ра хлорамина (4 *г/л*) и 5 *мл* 0,1 н. HCl. Через 1—2 мин. добавляют 5 *мл* 0,1 н. р-ра гипосульфита; объем р-ра доводят до 100 *мл* (мерная колба) и затем колориметрируют. Получены устойчивые золи кубозолей голубого К, яркозеленого С и индигозолей яркорозового Ж, красно-коричневого Ж. Погрешность анализов не превышала ±5%. Л. Б.

55815 К. **Указатель по текстильной промышленности Канады 1954 г. Изд. 26-е.** (Manual of the textile industry of Canada 1954. 26th Annual Edition. Montreal,

Canadian Textile Journal Publisching Co. Ltd, 1954, 250 pp.) (англ.)

55816 К. Микроскопия текстильных волокон животного происхождения, включая методы анализа смесей волокон. Уайлдман (Microscopy of animal textile fibres; incl. methods for the complete analysis of fibre blends. Wildman Alec Biakey, Torridon, Headingley, Jorkshire, Engl., Wool industries res. assoc., 1954, 209 pp., ill.,42 sh.) (англ.)

55817 К. Крашение хлопка сернистыми и кубовыми красителями. Соловьев Н. П., М., Гизлегпром, 1955, 132 стр. с илл. 3 р. 50 к.

55818 Д. Силиконы и их применение для отделки текстильных материалов. Хаушильд (Über Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung. Hauschild Gerhard.— Diss., F. f. allg. Wiss., T. H., Aachen, 1954, 125 Bl., ill.— Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1368 (нем.)

55819 П. Способ и устройство для обработки ковров, бархатных тканей и т. п. Гонт, Эрл, Росс (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Teppichen, Samtgeweben u. dgl. Gaunt Alfred, Earle, Norman Kendall, Ross Herbert John) [T. E. First and sons Ltd]. Пат. ФРГ 899635, 14.12.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 7, 678 (нем.)]

Нешлихтованную ткань для удаления жира и грязи обрабатывают летучим органич. р-рителем. Затем еще смоченную р-рителем очищ. ткань обрабатывают шлихтующим средством, растворимым в данном р-рителе. Затем р-ритель удаляют. О. С.

55820 П. Состав для отбеливания и увеличения яркости тканей. Хендрикс (Textile whitening and brightening rinse composition. Hendrix Palmer G.) [Pro-Nyl Chemicals, Inc.]. Канад. пат. 500373, 2.03.54

Концентрированный состав для отбеливания и увеличения яркости найлоновых изделий представляет собой суспензию 0,1—6 вес.% 3,7-дианизоиламидодибензотиофенсульфон-2,8-сульфокислоты в водн. среде, содержащей по крайней мере 20% третич. бутилового спирта. В суспензию можно добавлять также 1,5—4,25% многоатомного спирта (напр., глицерина). О. С.

55821 П. Промывная система для мерсеризационных установок (Tenter frame washing system for mercerizing range) [Springs Cotton Mills]. Англ. пат. 706085, 24.03.54 [Dyer, 1954, **111**, № 9, 659—660 (англ.)]

Патентуется система промывки для удаления щелочи с мерсеризованных хлопчатобумажных изделий в то время, когда они поступают на ширильные рамы. Отмечается, что описываемая система компактна, дает возможность удалить щелочь миним. кол-вом воды и, вследствие этого, регенерированная щелочь имеет конц-ию, допускающую ее повторное применение. Дается описание схемы и работы установки. А. С.

55822 П. Материалы для замасливания волокон и смазки текстильных машин (Lubricants for textiles and textile machinery) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 705056, 10.03.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 6, 247 (англ.)]

Легко смываемые замасливающие в-ва для шерсти, пригодные также для смазывания текстильных машин, представляют собою минер. масло, содержащее небольшое кол-во двух детергентов неионогенного типа: полиоксиалкиленового производного алкилированных фенолов и полиоксиалкиленового производного алифатич. к-т. Рекомендуется также добавление стабилизатора, напр. натриевой соли красных нефтяных сульфокислот. А. П.

55823 П. Состав для обработки текстильных материалов. Шлаттер (Textile composition. Schlatter Carl) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2690427, 28.09.54

Применяется состав из 25—75 вес. ч. замасливателя и 25—75 вес. ч. эмульгатора. Замасливатель представляет собой алкоксиалкильный эфир жирной к-ты, имеющей 12—30 атомов С; алкоксиалкильная группа имеет 2—15 атомов С. Отношение кол-ва атомов С в алкоксиалкильной группе к кол-ву атомов С в жирной к-те составляет не более 1 : 2. Эмульгатор представляет собой продукт конденсации окиси этилена с внутренним эфиром гексита, этерифицированным по трем ОН-группам насыщенной жирной к-той, имеющей 14—18 атомов С. Продукт конденсации содержит в среднем 12—20 молей окиси этилена на 1 моль указанного эфира. З. П.

55824 П. Состав для замасливания пряжи (Produit d'ensimage à filer) [Anorgana Gendorf]. Франц. пат. 1042697, 3.11.53 [Teintex, 1954, **19**, № 5, 385 (франц.)]

Для замасливания текстильных материалов применяют эмульсии, получаемые смешением минер. масла или жидких жирных к-т, воды и одного или нескольких фосфатов аминов, полученных обработкой одного или нескольких алифатич. аминов, содержащих более 6 атомов С, 5—15 *экв.* окиси этилена, затем фосфорной к-той и р-ром NaOH. О. С.

55825 П. Способ и аппарат для крашения текстильных материалов (Method and means of dyeing textile materials) [Rydboholms Aktiebolag]. Англ. пат. 704972, 3.03.54 [Dyer, 1954, **111**, № 8, 580 (англ.)]

Аппарат для крашения ткани врасправку представляет собой камеру, снабженную ИК-лампами, электрическими нагревательными элементами и терморегулятором; внутри камеры медленно вращается барабан. Ткань, пропитанная красильным р-ром, входит в камеру, нагревается до требуемой т-ры ИК-лампами и наматывается на вращающийся барабан. С помощью водяного затвора внутри камеры сохраняется определенное давление пара, благодаря чему влажность ткани во время крашения не изменяется. Медленное вращение барабана с намотанной на нем тканью продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равномерное распределение и фиксация красителя. Дана схема аппарата. О. С.

55826 П. Крашение шерсти (Dyeing wool) [Fosse Dyeworks, Ltd]. Австрал. пат. 156061, 29.04.54

Шерсть (исключая смеси хлорированной и нехлорированной шерсти) для получения крапчатого или меланжевого эффекта обрабатывают р-ром или печатной краской, содержащей: а) в-во, которое при действии на аминокислотные остатки кератина полностью или частично резервирует их по отношению к красителям, обычно окрашивающим шерсть и содержащим, по крайней мере, 2 сульфогруппы в молекуле. Это в-во является продуктом конденсации альдегида (предпочтительно CH_2O) с ароматич. сульфокислотой или ее солью или водорастворимым продуктом конденсации мочевины с CH_2O, или водорастворимым продуктом конденсации меламина с CH_2O, или таннином, или ароматич. сульфокислотой, содержащей, по крайней мере, 3 сульфогруппы, или ее водорастворимой солью; б) уксусную, соляную, серную, муравьиную, фосфорную или молочную к-ту или аммонийную соль одной из этих к-т или смеси этих в-в; в) по крайней мере один краситель, который окрашивает шерсть и который содержит в молекуле, по крайней мере, 2 сульфогруппы. Указанный водн. р-р или печатная краска во время обработки имеют pH ниже 5,5 в присутствии к-т и ниже 6,2 в присутствии аммонийных солей. Соот-

ношение в-в б : а по весу должно быть не ниже 0,2 : 1. О. С.

55827 П. Способ улучшения прочности окрасок и набивок к мокрым обработкам. Альбрехт (Verfahren zum Verbessern der Naßechtheiten von Färbungen und Drucken. Albrecht Otto) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 894099, 22.10.53 [Chem. Zbl, 1954, **125**, № 12, 2714 (нем.)]

Окраски или набивки прямыми красителями, водорастворимость которых обусловлена наличием сульфо- и карбоксильных групп, обрабатывают водн. р-рами продуктов конденсации альдегидов, преимущественно, CH_2O: а) с соединениями бигуанида, в которых на один алифатич. или циклоалифатич. остаток приходится по крайней мере две бигуанидные группы, или б) с продуктами замещения этих соединений, получаемыми в нейтр. или щел. среде, или в) с соединениями, аналогичными бигуаниду, получаемыми нагреванием дициандиамида с солями алифатич. или циклоалифатич. аминов, которые содержат, по крайней мере, 2 первичные или вторичные аминогруппы. Эту обработку можно комбинировать с последующей обработкой водорастворимым соединением меди, преимущественно с тетрамминацетатом меди. О. С.

55828 П. Крашение синтетических линейных полиамидов и полиуретанов (Dyeing of structures of synthetic linear polyamides or polyurethanes) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 711766, 7.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 472 (англ.)]

Для крашения найлона и полиуретанов в зеленый цвет применяются комплексные соединения металлов и оксинитрозосоединений, не содержащие SO_3H-групп, напр. комплекс железа и 1-нитрозо-2-нафтола, диспергированный в водн. р-ре алкилнафталинсульфокислоты или продукта конденсации окиси этилена. Крашение производится при кипении, с добавлением в ванну $(NH_4)_2SO_4$. З. П.

55829 П. Хромирование синтетических волокон. Оку (Chrome treatment of synthetic fibers. Oku Masami) [Kurashiki Rayon Co.]. Япон. пат. 2182, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4853 (англ.)]

Винилоновую пряжу погружают на 15 мин. при т-ре ~ 20° в 5%-ный р-р $K_2Cr_2O_7$ (20-кратное кол-во по весу) и затем на 1 час при 50° в 5%-ный р-р $Na_2S_2O_3$ (2-кратное кол-во по весу), промывают водой и сушат. При этом в волокне образуется Cr-комплекс. Затем пряжу для получения синей окраски погружают в р-р (40-кратное кол-во по весу), содержащий 3% санхромина чистосинего и 10% Na_2SO_4, на 30 мин. при 40—50° и затем нагревают 1 час при 85° с 16% HCOOH. О. С.

55830 П. Процесс крашения волокон из эфиров целлюлозы (Process for dyeing fibres of cellulosic esters or ethers) [Soc. Rhodiaceta]. Англ. пат. 712460, 21.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 472 (англ.)]

Для получения при помощи гематеина глубокой черной окраски отличной прочности, особенно к трению, применяется хромирование при 75—80° в р-ре с pH 4,0—5,5, содержащем 10 *г/л* NaCl, Na_2SO_4, CH_3COONa или первичного фосфорнокислого натрия. З. П.

55831 П. Способ крашения. Уорд, Хаггерти (Dyeing process. Ward George C., Haggerty William T., Jr) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 504370, 13.07.54

Текстильные материалы из смеси волокон из органич. эфира целлюлозы (напр., ацетилцеллюлозы) и целлюлозных волокон обрабатывают водн. р-ром соли щел. металла лейкосоединения кубового красителя при pH 10,5—11,5 с добавкой 0,5—5 вес. % тиоцианата натрия и 20—35 вес. % диацетонового спирта при 40—70° в течение 15—120 сек. Обработанный материал промывают, одновременно окисляя лейкосоединение в краситель. З. П.

55832 П. Способ повышения прочности окрасок к мокрым обработкам (Fremgangsmade til for gelse af farvningers vaskeaegthed) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Дат. пат. 78263, 18.10.54

Волокна, окрашенные кубовыми и сернистыми красителями, обрабатывают р-рами пералкилированных полиалкиленполиаминов и сульфокислот ароматич. нитросоединений. Пример: окрашенные и промытые волокна погружают в ванну, содержащую 3—4% перметилированного диметилсульфатом полимера этиленимина и 6—8% натриевой соли *м*-нитробензолсульфокислоты (I). Полимер этиленимина может быть заменен пералкилированным полиалкиленполиамином общей ф-лы: $NH_2 - (R - NH)_n - R - NH_2$ (R — алкилен, а $n > 2$), а I — другими нитроарилсульфонатами. К. Г.

55833 П. Крашение ацетатного шелка кубовыми красителями (Perfectionnements à la teinture d'esters de cellulose, à l'aide de colorants de cuve) [Hardman Holden Ltd]. Франц. пат. 1043608, 10.11.53 [S. V. F. Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 5, 244 (нем.)]

Найдено, что устойчивость печатных красок или красильных р-ров для ацетилцеллюлозных волокон может быть увеличена, если восстановление кубовых красителей производить не гидросульфитом натрия, а двуокисью тиомочевины. Пример: 1 ч. каледона желтого 5 GKS восстанавливают в течение 10 мин. при 30°, 2,5 ч. 10%-ного р-ра NaOH, 0,25 ч. двуокиси тиомочевины, 0,4 ч. дисперсола AC в 10 ч. воды; полученное лейкосоединение переводят при размешивании в ванну, содержащую 300 ч. воды, 40 ч. этилового спирта и 2,5 ч. уксусной к-ты (20%-ной). Ткань из ацетатного шелка обрабатывают в этой ванне в течение 15 мин. при 60—70° (модуль ванны 1 : 40), затем промывают холодной водой, окисляют в свежей ванне, содержащей 5 *мл* H_2SO_4 (66° Bé) и 1 *г* $NaNO_2$, после чего промывают холодной водой и мылуют при 60° в течение 30 мин. Получают прочную желтую окраску. О. С.

55834 П. Крашение изделий из природных или синтетических текстильных волокон (Colouring articles of natural or synthetic textile raw materials) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 709150, 19.05.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 362, 78 (англ.)]

Целлюлозные волокна (хлопок, вискозный шелк), синтетич. волокна, шерсть и регенерированные белковые волокна могут быть окрашены полностью окисленными нерастворимыми кубовыми красителями без применения восстановителей при условии, чтобы размер частиц красителя был меньше 10 $m\mu$; такая степень дисперсности достигается известными физ.-хим. способами, напр., конденсацией и (или) механич. измельчением. Текстильный материал пропитывают при т-ре ~ 20° водн. суспензией красителя, отжимают и сушат; при этом получаются темные окраски, прочные к действию кипящих мыльных р-ров. Тонкодисперсные кубовые красители могут быть также применены для крашения ацетатного волокна. О. С.

55835 П. Крашение эфиров целлюлозы. Небел (Dyeing cellulose esters. Nebel Richard Wilson) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2670264, 23.02.54

Для крашения ацетилцеллюлозы ее смешивают с 3—10 вес. % (от веса ацетилцеллюлозы) полидиметиламиноэтилметакрилата или полидиэтиламиноэтилметакрилата, пропитывают натриевой солью сернокислого эфира лейкокрасителя 6,6′-дихлор-4,4′-диметил-2,2′-*бис*-тионафтениндиго, затем промывают и окисляют. З. П.

55836 П. Способ фиксирования пигментов на волокнистых материалах. Нестельбергер (Verfahren zum Fixieren von Pigmenten auf Faserstoffen. Nestelberger Franz) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 887333, 24.08.53 [Textil Praxis, 1954, 9, № 2, 203 (нем.)]

Изменение к пат. 879086 (см. РЖХим, 1956, 14115). Наряду с производными мочевины в качестве связующего средства при нанесении пигментов на волокнистые материалы предложены следующие соединения: $[CH_2-CH_2-N-CO-NH-]_2R$ (R — алифатич. или изоциклич. остаток), а также их гомологи и производные. Товар, после нанесения пигмента и связующего средства, подвергается термич. обработке. А. П.

55837 П. Азосоставляющие и способ их применения в крашении текстильных материалов. Адамс, Бейнбридж, Брэдли, Дейвис (Azoic coupling components and azoic colouring process for textiles. Adams D. A. W., Bainbridge E. G., Bradley H. B., Davies R. R.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 707897, 28.04.54 [Dyer, 1954, 111, № 12, 890 (англ.)]

Описано применение новых азосоставляющих 6-(2′-окси-3′-нафтоиламино)-индазолов, которые могут быть замещены в положениях 3,5 и (или) 7 алкилами с 1—3 атомами С. В качестве примеров указаны соединения, получаемые при конденсации 2-окси-3-нафтойной к-ты с 6-аминоиндазолом или с 6-амино-3, -5- или -7-метилиндазолами. Эти соединения дают с азоаминами ряд прочных красных оттенков. Новые азосоставляющие, в особенности, полученные из 6-амино-3-метилиндазола, обладают высокой субстантивностью и значительно большей растворимостью в разб. щел. р-ре (особенно, в присутствии неорганич. солей), чем β-нафтиламид 2-окси-3-нафтойной к-ты, а также высокой устойчивостью при экспозиции на воздухе как в щел. р-ре, так и на волокне, что позволяет пропитанный ими хлопок хранить длительное время перед проявлением. Пример: 2 вес. ч. 6-(2′-окси-3′-нафтоиламино)-индазола замешивают в пасту с 8 ч. ализаринового масла (50%, нейтрализованного содой), добавляют 80 ч. кипящей воды и 8 ч. р-ра NaOH (уд. в. 1,3), затем разбавляют холодной водой до 1000 ч. и затем добавляют 20 ч. NaCl. 100 ч. замоченной и отжатой отбеленной хлопчатобумажной пряжи в паковках пропитывают этим р-ром в аппарате в течение 20—30 мин. и затем отжимают. Проявление: 2,5 ч. 2,5-дихлоранилинсульфата смешивают с 10 ч. холодной воды, содержащей 5 ч. р-ра HCl (уд. в. 1,16). Пасту оставляют стоять 5 мин. и затем при размешивании тонкой струей добавляют р-р 0,9 ч. $NaNO_2$ в 5 ч. холодной воды (при 10—15°). Прозрачный р-р фильтруют и фильтрат разбавляют холодной водой до ~ 50 ч. Избыток HCl нейтрализуют р-ром 6,25 ч. уксуснокислого натрия (кристаллич.) в ~ 12,5 ч. холодной воды. В аппарат вводят проявительный р-р и затем пропитанную и отжатую пряжу. Дают р-ру циркулировать 20—30 мин., после чего пряжу промывают холодной водой и мылуют 1/2 часа в кипящей ванне, содержащей 3 ч. мыла и 2 ч. соды (кальцинированной) в 1000 ч. р-ра. О. С.

55838 П. Красители и крашение. Олпин, Уэссон (Dyestuffs and dyeing. Olpin Henry C., Wesson Alexander J.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 501754, 20.04.54

На текстильных материалах из эфиров целлюлозы (напр., ацетилцеллюлозы) и других гидрофобных волокон получают азокраситель из фенилфенола или циклогексилфенола, имеющих по крайней мере одно свободное орто- или пара-положение к оксигруппе, и диазосоединения из 4-(аминоариламино)-антрахинона, имеющего в положении 1 амино- или оксигруппу, причем диазотируется аминогруппа в аминоариламиногруппе. Примером такого соединения может служить 1-метиламино-4-(*п*-аминофениламино)-антрахинон. О. С.

55839 П. Способ крашения полиамидных волокон и ацетатного шелка ледяными красителями. Штрек (Verfahren zum Färben von Polyamidfasern und Acetatseide mit Eisfarben. Streck Clemens) [General Aniline und Film Corp.]. Пат. ФРГ 889737, 19.09.53 [Melliand Textilber, 1954, 35, № 5, 593 (нем.)]

Волокнистый материал пропитывают основанием амина и сочетающейся при крашении азосоставляющей с последующим диазотированием основания и сочетанием. Пропитывание волокнистого материала по крайней мере одним из указанных в-в производят в присутствии производных гуанидина общей ф-лы $(R)\cdot(R')\cdot N\cdot C(=NH)-NH_2$, в кол-ве не более 5% от веса окрашиваемого материала. О. С.

55840 П. Процесс крашения текстильных изделий с введением ингибиторов обесцвечивания от действия кислот. Берардинелли, Майлс (Textile dyeing process, including acid fading inhibitor. Berardinelli Frank, Myles William J.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2691565, 12.10.54

Для получения окрашенных текстильных изделий из ацетилцеллюлозы, обладающих повышенной устойчивостью к обесцвечиванию от действия к-т, их окрашивают водн. р-ром синего красителя 1-(2-оксиэтиламино)-4-метиламиноантрахинона, ацетона и диспергированного в нем N,N′ ди-(2-хлорфенил)-этилендиамина в кол-ве, достаточном для осаждения на ткани ровным слоем 0,1—5% последнего. З. П.

55841 П. Водная паста для печатания текстильных изделий. Дуглас, Лоу, Робинсон (Aqueous textile printing paste. Douglas George T., Lowe Arthur, Robinson Sydney) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Канад. пат. 500526, 9.03.54

Водн. паста содержит пигмент, водонерастворимый смолообразный продукт (напр., тонкоизмельченный пластифицированный поливинилхлорид), водорастворимые, термореактивные связующие в-ва и четвертичное аммониевое соединение (I) ф-лы: $R(O-CO-NH-CH_2-A-X)_n$, где R — алкилены, эфиры высших жирных к-т и алифатич. полиспиртов, амиды высших жирных к-т и алкиленаминов; A — радикал соединения 5-валентного азота, напр. алифатич. или гетероциклич. третичные амины; X — анион к-ты и n — целое число > 1; в качестве I может применяться, напр., триолеин-*трис*-(карбоматметилпиридиний)-трихлорид. Содержание I в пасте не менее 200% от веса пигмента. Водн. паста может содержать также слабощелочные в-ва (Na_2CO_3, CH_3COONa, $CaCO_3$, морфолин или аммиак). А. П.

55842 П. Способ приготовления печатных красок для набивки ткани. Шмидт, Гримме, Видман (Verfahren zur Herstellung von Druckpasten für den Zeugdruck. Schmidt Karl, Grimme Walter, Wiedemann Helmut) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie und Dr. Karl Schmidt]. Пат. ФРГ 894101, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2713 (нем.)]

В качестве загустителей применяют пасты ди- и полигидроокиси Al в смеси с другими природными и синтетич. загустителями, напр., простым эфиром целлюлозы и гликолевой к-ты или бритишгомом. Дигидроокись Al получают путем разложения алкоголята Al водой. Эти загустители пригодны для всех классов

красителей, за исключением некоторых протравных красителей. О. С.

55843 П. Способ получения набивок пигментами и покрытий на волокнистых материалах (Procédé pour l'obtention d'impressions aux pigments et de recouvrements sur matiere fibreuse) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1049250, 29.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 8, 627 (франц.)]

Способ получения на текстильных материалах прочных к воде и трению набивок пигментами состоит в применении в печатных красках в качестве связующих водн. р-ров или суспензий смесей: а) полимеров или сополимеров, содержащих реакционноспособные атомы Н, напр. полиизоцианатов, сополимеров бутилакрилата, винилхлорида и акриловой к-ты и т. д., и б) продуктов неполной конденсации в-в, образующих смолы и способных реагировать при нагревании с полифункциональными соединениями с образованием поперечных связей, напр. мочевиноформальдегидных, ацетилендимочевиноформальдегидных или меламиноформальдегидных конденсатов. Кроме того, связующее содержит кислые в-ва, способствующие взаимодействию соединений а) и б). Напечатанные ткани нагревают в течение 5—8 мин. при $\sim 140°$. О. С.

55844 П. Способы крашения и печатания пигментами. Лейпин (Verfahren zum Erzeugen von Pigmentdrucken und — färbungen. L e u p i n O s c a r) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 899491, 14.12.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 7, 678 (нем.)]

В качестве загустителей применяют продукты конденсации метилольных соединений ацетилендимочевины, содержащих более 2 метилольных групп, с высокомолекулярными неароматич. в-вами, содержащими окси-, амино- или карбамидные группы, или ненасыщ. низкомолекулярными спиртами, аминами или карбамидами. Напечатанные или окрашенные материалы подвергают в течение некоторого времени действию повышенных т-р. О. С.

55845 П. Способ превращения в неактивное состояние некоторых вспомогательных материалов, в частности эмульгаторов (Procédé pour rendre inactifs certains produits auxiliaires, notamment des émulsionnants) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1053909, 5.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 701 (франц.)]

В качестве вспомогательных материалов применяют соединения, содержащие реактивные группы и способные переходить в водонерастворимое и гидрофобное состояние либо путем самопроизвольного распада, либо путем взаимодействия с полифункциональными соединениями. Можно применять, напр., продукты взаимодействия этиленимида и стеариламина или стеарилбигуанида, которые при действии полиизоцианата становятся нерастворимыми. Этот способ особенно применим при приготовлении печатных красок. А. Л.

55846 П. Получение набивок, пропиток и покрытий пигментами на волокнистых материалах (Production of pigmented prints, impregnations and coatings on fibrous materials) [Badische Anilin und Soda-Fabrik, A.-G.]. Англ. пат. 709954, 2.06.54 [Skinner's Silk and Rayon Rec., 1954, **28**, № 10, 1065 (англ.)]

Прочные, в том числе и к трению, набивки пигментами в сочетании с мягкой водоотталкивающей отделкой получают при помощи эмульсии, внешняя фаза которой состоит из водн. суспензии нерастворимого инертного полимера (**I**), водорастворимого защитного коллоида (**II**) и в-ва (**III**), образующего с **II** поперечные связи; внутренняя фаза эмульсии состоит из органич. летучего р-рителя с т. кип. $> 75°$, нерастворимого в воде (**IV**). **III** должны иметь по крайней мере 2 реакционноспособные группы; они представляют собой полиизоцианаты и продукты присоединения диизоцианатов, напр. гексаметилендиазоцианаты, полиметилендиэтиленимин и этиленимиды многоосновных к-т, напр., продукты р-ции 1 моля этилоксалата или дисульфохлорида алифатич. углеводорода с 2 молями этиленимина. **II** — казеин, поливиниловый спирт, аммонийные соли частично омыленных эфиров полиакриловой к-ты, альгинаты, трагант и метиловые эфиры целлюлозы. **IV** — бензол, ксилол, толуол и трихлорэтилен. Пример состава эмульсии для печати по вискозному шелку: 10 ч. 16%-ного водн. р-ра частично омыленного этилового эфира полиакриловой к-ты, 20 ч. воды, 3 ч. водн. аммиака (25%-ного), 5 ч. тиодигликоля и 62 ч. тяжелого бензина замешивают в пастообразную эмульсию. К 52 ч. этой эмульсии добавляют при размешивании пасту из 3 ч. фталоцианина меди, 2 ч. смачивающего и эмульгирующего в-ва (полученного р-цией 1 моля октадецилового спирта с 25 молями окиси этилена), 2 ч. продукта присоединения гексаметилендиизоцианата и $NaHSO_3$, 40 ч. 40%-ной водн. дисперсии сополимера, 60 ч. бутилового эфира акриловой к-ты и 40 ч. винилхлорида. Напечатанную ткань после сушки нагревают в течение 10 мин. при 140°. О. С.

55847 П. Фиксирование кислотных красителей или пигментов на волокнистых материалах. Керт, Монхейм (Verfahren zum Fixieren von sauren Farbstoffen oder Pigmenten auf Faserstoffen. K e r t h M a x, M o n h e i m J o s e f) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Пат. ФРГ 895745, 5.11.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 5, 486 (нем.)]

В доп. к пат. ФРГ 879086 (РЖХим, 1956, 14115) для получения рисунков с помощью резервной печати на ткань до или после нанесения р-ров или паст, содержащих, наряду с красителем или пигментом, еще производные мочевины общего состава $R-NH-CO-N-CH_2-CH_2$ (с циклом между N и CH_2) или $[CH_2-CH_2-N-CO-NH-]_2R'$ (с циклом между CH_2 и N) или их гомологи или производные, наносят печатанием к-ты или соединения, отщепляющие к-ты. В заключение проводят полимеризацию и остальную обработку. R и R′ — алифатич. или изоциклич. остатки. М. Г.

55848 П. Печатание тканей. Ликорис, Мики (Printing of fabrics. L i q u o r i c e W. F., M i c h i e A. G. H.) [Imperial Chemical Industries Ltd] Англ. пат. 712418, 21.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 473 (англ.)]

Кубовые красители, нанесенные на териленовое или другое полиэфирное волокно, запаривают в кислой или нейтр. среде в присутствии восстановителя и затем окисляют. Печать получается более глубокая и более разнообразная по гамме цветов, чем получаемая до сих пор на этих материалах. З. П.

55849 П. Способ облагораживания вискозного, штапельного и других волокон и изделий из них. Вирт (Verfahren zur Veredelung von Fasern und daraus hergestellten Gebilden, die insbesondere aus Cellulosehydratfasern, wie Viskosekunstseide, Zellwolle u dgl. bestehen. W i r t h M a x R u d o l p h). Австр. пат. 174595, 10.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7088 (нем.)]

Вискозная или штапельная ткань пропитывается водн., практически нейтр. р-ром продукта неполной конденсации CH_2O, дициандиамида (**I**) и мочевины или меламина и высушивается без натяжения. Вместо **I** можно также применять вытяжку цианамида кальция, содержащую **I**. Целесообразно добавлять при пропитке в-ва, способные образовывать поперечные связи, как NH_4-соли, $(CONH)_3$ или барбитуровую к-ту или NH_4-CNS. Способ дает возможность откладывать большие кол-ва смолы в текстильном материале, благодаря чему значительно улучшается отделка: несминаемость, безусадочность, устойчивость к истиранию, сопротивле-

ние разрыву, прочность в мокром состоянии, а также устойчивость к стирке. Можно также совместно применять смягчители и повышать стойкость к воде и стирке аппретирующих средств, напр. крахмала или гуммиарабика. З. П.

55850 П. Усовершенствование процесса отделки текстильных материалов (Perfectionnements apportés au finissage des materies textiles) [William Clark & Sons Ltd]. **Франц.** пат. 1034798, 31.07.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 44, 170 (франц.)]

Для повышения стабильности размеров, придания несминаемости, а также для предотвращения образования заминов и закручивания кромок ткани пропитывают продуктами неполной конденсации, образующими при последующем нагревании смолу, и р-ром или суспензией соединения, которое в условиях образования смолы реагирует с CH_2O, давая комплексное соединение, нерастворимое в воде. Пропитанная ткань подвергается термич. обработке для образования на волокне нерастворимой смолы. Пропитывающие в-ва имеют высокий мол. вес и меняются в зависимости от природы обрабатываемого текстильного материала. Весьма пригодны белки (альбумин, казеин, белок арахиса), а также крахмал. Р-ры или суспензии могут также содержать некоторое кол-во смазывающего или смягчающего в-ва (неионогенного мыла, сульфированного касторового масла), углеводы (глюкозу, декстрин). Способ отделки особенно пригоден для льняных тканей, а также для тканей из вискозного волокна, хлопка, шерсти и т. д. О. С.

55851 П. Способ обработки шерсти (Process for treating wool) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 709377, 19.05.54 [Dyer, 1954, **112**, № 6, 441—442 (англ.)]

В доп. к англ. пат. 675137 предложено хлорирование шерсти производить на холоду в присутствии избытка продукта конденсации (ПК) CH_2O и меламина против необходимого по пат. 675137, при этом большая часть активного Cl остается в ванне; р-ция заканчивается при повышении т-ры ванны в конце обработки от ~ 30° или ниже до ~ 60° или выше. Пример: 67 вес. ч. шерстяной пряжи обрабатывают в течение ~ 10 мин. при ~ 16° циркулирующим р-ром, содержащим 1000 ч. воды, 2,67 ч. метилированного ПК CH_2O и меламина и 4 ч. водн. HCl (30%-ной). Затем в циркулирующий р-р добавляют 0,67 ч. активного Cl в виде водн. р-ра гипохлорита натрия в течение 40 мин. 5 равными порциями при т-ре ванны 16—18°. Через ~ 5 мин. после добавления последней порции активного Cl т-ру ванны повышают до ~ 60° в течение ~ 1/2 часа и обработку шерсти продолжают до практически полного израсходования Cl. Остатки Cl удаляют обычным способом добавлением 4 ч. $NaHSO_3$ (40%-ного). После промывки и сушки пряжа обладает хорошей устойчивостью к свойлачиванию и усадке при стирке. О. С.

55852 П. Способ увеличения устойчивости тканей к усадке и свойлачиванию. Фолкерс (Process for improving the resistance to shrinking and felting of fabrics. Folkers Kern E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2661313, 1.12.53

Ткани, содержащие животные волокна, замачивают в кислом водн. колл. р-ре, содержащем: 1) частично полимеризованный положительно заряженный продукт конденсации метилового эфира метилолмеламина, содержащего 2,8—6 молей связанного CH_2O на 1 моль меламина, и 2) водорастворимую органич. к-ту, напр. уксусную, гликолевую или муравьиную; затем ткань отжимают до осаждения на ней 3,5—8% (от веса ткани) продукта конденсации и нагревают при 93—162° для перевода его в нерастворимое состояние. О. С.

55853 П. Отделка тканей из полиэтиленового волокна. Кроли, Ширер, Уэлш (Method of handling polyethylene fabrics. Crawley William P., Shearer Howard E., Welch Irvin H.) [American Viscose Corp.]. Канад. пат. 493638, 16.06.53

Метод получения гладких, без складок, тканей из полиэтиленового волокна и придания им безусадочности при повышенных т-рах состоит в том, что ткань в расправку непрерывно проходит через нагретую зону в условиях, допускающих релаксацию и свободную усадку ткани по всем направлениям. Величина усадки ткани задается заранее. Обработанная таким образом ткань для устранения складок подвергается повторному прогреву в условиях, при которых не происходит усадки или вытягивания ткани. Т-ра обработок ткани устанавливается между т-рой, при которой начинается усадка, и т-рой размягчения полиэтиленового волокна. Т-ры первой и второй обработок могут быть равны; прогрев ткани для устранения складок может производиться паром. При этом ткань может подвергаться небольшому механич. воздействию. Ю. В.

55854 П. Огнестойкая ткань, способ и состав для ее получения (Fire resistant cloth and a method and solution for producing same) [Titan Co., Inc.]. Англ. пат. 698742, 21.10.53 [Dyer, 1953, **110**, № 11, 810 (англ.)]

Для придания ткани устойчивости к воспламенению и тлению, не изменяющейся после стирки, с сохранением внешнего вида и структуры ткани, ее пропитывают р-ром ацетата-хлорида Ti (получение этого препарата описано) иногда в присутствии хлористой сурьмы. Ткань обрабатывают р-ром соли Ti погружением или обрызгиванием, причем избыток р-ра отжимают. Р-р соли Ti желатинизируют, напр., при непродолжительном выдерживании обработанной ткани на воздухе. Затем ткань обрабатывают щелочью для повышения ее pH выше 7,5, преимущественно выше 9,0, но не выше ~ 12,0, промывают и сушат. О. С.

55855 П. Огне- и водостойкая ткань. Сугита (Fire- and waterresistant woven cloth. Sugita Masahisa). Япон. пат. 4848, 26.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11076—11077 (англ.)]

Ткань пропитывают составом из 2 *кг* парафина, хлорированного на 40%, 13 *кг* парафина, хлорированного на 70%, и 20 *кг* CCl_4, смешанным с 5 *кг* $CH_2 = CHCl$, 8 *кг* $CaCO_3$, 7 *кг* TiO_2, 10 *кг* CrO_3 и 50 *кг* 3%-ного водн. р-ра олеата аммония. Затем ткань промывают, пропитывают 0,1—0,6%-ным р-ром $CuSO_4$, пропускают через горячие валы и сушат. З. П.

55856 П. Способ облагораживания текстильных и других волокнистых материалов. Дозер (Verfahren zum Veredeln von Textilgut und sonstigem Fasermaterial. Doser Arnold) [Farbenfabriken Bayer] Пат. ФРГ 883884, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2305 (нем.)]

Для получения прочной к стирке водоотталкивающей отделки текстильных изделий, бумаги или кожи их пропитывают р-рами парафина, воска или других подобных в-в и полифункциональных изоцианатов в органич. р-рителях и нагревают до т-ры выше той, при которой парафин или воск находятся в жидком состоянии. Напр., штапельные ткани пропитывают в р-ре, содержащем 10 *г* октадецилизоцианата и 10 *г* парафина в 1000 *г* CCl_4, и нагревают в течение 15 мин. при 110°. Даже после 10 стирок (с мылом) при 45° изделие сохраняет свои водоотталкивающие свойства. О. С.

55857 П. Состав и способ придания тканям водоотталкивающих свойств и несминаемости. Деннет (Mischung und Verfahren zum Wasserabstossendmachen und Schiebefestmachen von Geweben. Dennett Firth Lombard) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 878791, 5.06.53 [Textil-Praxis, 1953, **8**, № 11, 994 (нем.)]

Состав содержит: 1) 15—45 вес. % жидкого метилполисилоксана, имеющего атом H, соединенный с атомом Si, общей ф-лы $(CH_3)_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (*a* 1—1, 5, *b* 0,75—1,25 и сумма *a* и *b* 2—2, 25); 2) 10—30 вес. % жидкого метилполисилоксана, в котором на 1 атом Si приходится 2,0—2,1 метильных остатка, с вязкостью от 1000 до 100 000 *сст* при 25°; и 3) 20—65 вес. % метилполисилоксановой смолы общей ф-лы: $(CH_3)_xSiO_{(4-x)/2}$ (*x* число от 1 до 1,25). Обработанную этим составом ткань нагревают в течение 5 сек. — 1 часа при 37—246°. О. С.

55858 П. **Способ придания текстильным материалам водоотталкивающих свойств** (Procédé pour rendre les textiles réfractaires à l'action de l'eau). [Dynamit Aktiengesellschaft Vormals Alfred Nobel et Co.]. Франц. пат. 1039773, 9.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 3, 209 (франц.)]

Текстильные материалы пропитывают ацилированными производными алифатич. аминов одной из общих ф-л: RNHCOR′; RN(COR′) COR″; R—N —CO — C_6H_4-*o*-CO (циклическая связь N с CO) (R — алифатич. остаток, содержащий не менее 12 атомов C; R′ и R″ — остатки органич. карбоновых к-т, содержащих не менее 4 атомов C). Эти производные могут быть применены в расплавленном виде или в виде р-ров или суспензий. Обработанные текстильные материалы воздухопроницаемы и устойчивы к действию микроорганизмов. Этот способ особенно пригоден для обработки полотна для палаток и парусины. О. С.

55859 П. **Декоративная отделка текстильных материалов** (Decorating textile materials) [Farbenfabriken Bayer]. Австрал. пат. 156064, 29.04.54

Текстильные материалы печатают или плюсуют водн. эмульсиями виниловых полимеров и высокомолекулярных оснований, которые по крайней мере в виде солей растворяются или эмульгируются в воде; затем материал обрабатывают соединениями, содержащими 2 или более активные группы, если нужно, при нагревании. О. С.

55860 П. **Способ получения декоративных эффектов на тканях. Миллер** (Process for the ornamentation of textile fabrics. Miller William Stuart) [The Calico Printers' Association Ltd]. Пат. США 2681867, 22.06.54

Для фиксирования декоративных эффектов, получаемых механич. способом, напр. рельефных, покрытых глазурью и т. д., места, предназначенные остаться гладкими, печатают водн. р-ром соли органич. карбоновой к-ты, напр. Al-, Cd-, Cr-, Pb-, Mn-, Sn- Zn- или Zr-соли уксусной и муравьиной к-т или NH_4-соли салициловой, себациновой, 2-окси-3-нафтойной, бензойной и 4-хлорбензойной к-т. Эти соли предназначены для нейтр-ции щел. катализатора конденсации, применяемого в последующих стадиях процесса. Ткань после сушки пропитывают продуктом неполной конденсации CH_2O и ацетона и щел. катализатором, который на напечатанных местах реагирует с указанной солью и переводится в неактивное состояние; затем ткань сушат при т-ре ниже т-ры, требуемой для перевода смолы в нерастворимое состояние, подвергают механич. декорирующей обработке и нагревают для образования нерастворимой смолы на ненапечатанных местах. В-ва, нанесенные на напечатанные места, удаляются промывкой. О. С.

55861 П. **Способ получения льняной отделки и других аналогичных эффектов на хлопчатобумажных тканях** (Procédé pour l'obtention d'effets d'ennoblissement du type lin et autres effets analogues sur des tissus de coton, et produits conformes à ceux obtenus) [Heberlein und Co. A.-G.]. Франц. пат. 1052266, 22.01.54 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 48, 182 (франц.)]

Сухую ткань обрабатывают в р-ре NaOH (10—20° Bé, преимущественно 13—16° Bé), при т-ре ниже 0° в течение 10—30 сек. Для улучшения вида ткани ее можно затем подвергнуть механич. обработке, напр., каландрированию. О. С.

55862 П. **Способ пропитки целлюлозных текстильных волокон. Уайтнер** (Impregnating cellulose textile fibers. Whitner Thomas C.). Пат. США 2671740, 9.03.54

Целлюлозные волокна пропитывают водн. р-ром гидрата окиси тетраалкиламмония (**I**), насыщенным гидратом окиси меди (**II**) и содержащим растворенный шелк. Пропитанные волокна промывают водн. р-ром кислого реагента, образующего водорастворимые соли с **I** и **II**, затем удаляют с волокна водорастворимые соли и кислый реагент. В. З.

55863 П. **Целлюлозная пряжа, стабилизованная нагреванием. Розвер** (Heat stabilized cellulose yarn. Roseveare William Earl) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2653112, 22.09.53

Патентуются стабилизованные нагреванием изделия из пряжи регенерированной целлюлозы, обработанные тонкоизмельченными частицами металла, напр. Al или Mg (0,2—2,0%). Обработанная пряжа покрывается затем каучуком. П. Ч.

55864 П. **Ковры и аналогичные изделия, изготовляемые из волокон. Лоренц** (Flächenförmiges Fadenerzeugnis, insbesondere Teppich od. dgl. Lorenz Max). Пат. ФРГ 909565, 22.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9660—9661 (нем.)]

Одна из сторон изделия (напр., ковра) покрывается клеящим или связывающим в-вом, которое после взаимодействия с волокнами превращается в эластичный гибкий слой. Волокна, из которых состоит поверхность изделия, изготовляются из растворимого в-ва, а связывающее в-во должно быть р-рителем для волокон. Напр., изделия изготовляются из волокон искусств. шелка, а связывающим в-вом является ацетон. А. П.

55865 П. **Обработанный текстильный материал. Райли, Файн** (Treated textiles. Riley Allen V. Jr., Fine Richard D.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2683101, 6.07.54

Для снижения статических зарядов текстильный материал обрабатывают в-вом ф-лы: (R)(R′)(R″) — —N — CH_2 — CH_2 — O — CH_2 — CH_2 (циклическая связь N с CH_2) (R — алифатич. остаток, содержащий 11—20 атомов C, R′ — остаток низшего алкилсульфата, R″ — низший алкил) в кол-ве, по крайней мере, 0,4% от веса обрабатываемого материала. О. С.

55866 П. **Составы, содержащие катализаторы образования смол. Никкерсон** (Latent curing catalysts and compositions containing same. Nickerson Ralph F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2684346, 20.07.54

Составы для отделки текстильных материалов содержат в основном водн. р-р продукта конденсации мочевины и CH_2O и смесь водорастворимых солей моно- и диэтаноламина (в молярном соотношении от 3 : 1 до 1 : 3) в кол-ве 1—15% от веса продукта конденсации; кол-во указанных солей достаточно для установления pH водн. р-ра от 7 до 9. О. С.

55867 П. **Ингибиторы выцветания окрасок под действием дымовых газов. Стробел, Вильямс** (Gas fading inhibitors for cellulose derivative dyes. Strobel Albert F., Williams William W.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 501865, 27.04.54

Для придания окраскам на волокнах из производных целлюлозы устойчивости к выцветанию под действием дымовых газов волокна обрабатывают водн. суспензией соединения ф-лы: $[R'CH_2N(R)CH_2—]_2$ (R′ — фе-

нил, R — алифатич. радикал, не содержащий галоида), напр. N, N′-дибензил-N, N′-диметилэтилендиамина или N,N′-дибензил-N,N′-диэтилэтилендиамина. Указанные в-ва можно добавлять в красильные ванны. О. С.

55868 П. **Соединения, дающие белую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете, и применение их для маркировки. Мак-Кафферти** (Composés présentant une fluorescence blanche en lumière ultraviolette et encres de marquage. McCafferty Edward A.) [The National Marking Machine Co.]. Франц. пат. 1065331, 24.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 721 (франц.)]

Для маркировки текстильных материалов применяют бесцветные красители (производные аминостильбена) в р-ре соответствующей вязкости, содержащем глицерин, изопропиловый спирт и монобутиловый эфир этиленгликоля. О. С.

См. также: 53478, 53479, 54103, 55792, 56075, 56114, 56168, 56368, 56405

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

55869 П. **Взрывчатое вещество** (Sprengstoff) [Nitroglycerin Aktiebolaget]. Норв. пат. 83105, 8.02.54

Применяют смесь ароматич. нитросоединений с продуктом р-ции нитроформа (I), содержащим одну или несколько $C(NO_2)_3$-групп, как напр. продукт ф-лы $(NO_2)_3C \cdot C_6H_{11} \cdot O$, (из I и окиси мезитила) или с: $(NO_2)_3C$-$C_5H_7O_2$ (тринитроэтиловый эфир кротоновой к-ты); $(NO_2)_3C \cdot C_8H_7O_2$ (тринитроэтиловый эфир бензойной к-ты); (то же с 1 или 2 NO_2-группами в бензольном ядре); $[(NO_2)_3C]_2 \cdot C_8H_{12}O_4$ (ди-тринитроэтиловый эфир адипиновой к-ты); $[(NO_2)_3C]_2 \cdot C_2H_4O_2N_2$ (ди-тринитроэтиламин); $[(NO_2)_3C]_3 \cdot C_6H_9N_6$ (тринитроэтилмеламин). Указанные продукты применяют также в смеси с нитраминами, органич. и неорганич. нитратами. Скорость детонации 6500—8000 *м/с*. Расширение в бомбе Трауцля от 180 до 500 *мл*. М. Ф.

55870 П. **Способ получения взрывчатых веществ** (Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 177359, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6405 (нем.)]

Взрывчатое в-во содержит кристаллич. соли, суспендированные в нитроглицериновом р-ре нитроцеллюлозы и каких-либо ароматич. нитросоединений в присутствии поверхностноактивных в-в, как напр. полных эфиров ортофосфорной к-ты. Наиболее подходящими из них являются производные *п-трет*-октиларилфосфорилдихлорида, в частности продукты р-ции октилфенилфосфорилдихлорида с достаточным для взаимодействия с 2 атомами хлора кол-вом одноатомного алифатич. спирта напр. *п-трет*-октилфенилдиметилфосфорнокислый эфир, а также диэтил, ди-*н*-пропил- ди-*н*-бутил-, ди-*н*-амил-, ди-*н*-октил-, ди-*н*-лаурил-, диизопропил-, диизобутил- и ди-*втор*-октиловый эфир. В качестве ароматич. нитросоединения применяют моно- или динитротолуолы, которые не выкристаллизовываются из р-ров в нитроглицерине, напр. жидкую смесь динитротолуолов. Можно применять также смесь нитроглицерина с динитроэтиленгликолем. Способ получения. Смесь 0,9 ч. *п-трет*-октилфенилдиэтилфосфата и 3 ч. *о*-нитротолуола растворяют 2 *л* нитрованной смеси глицерина и этиленгликоля (80 : 20). К р-ру добавляют 1,1 ч. нитроцеллюлозы, а по окончании желатинизации смесь следующих компонентов: 56,9 ч. NH_4NO_3, 12,0 ч. $NaNO_3$ 2,0 ч. муки из овсяной шелухи, 0,5 ч. муки из древесных наростов, 1,0 ч. древесной муки, 2,0 ч. серы, 0,5 ч. крахмала и 0,3 ч. мела. Получают желатинированное взрывчатое в-во, которое затем патронируют. Чтобы придать этой массе пластич. свойства, к ней добавляют еще 5 ч. нитрованной смеси глицерина и этиленгликоля и 1 ч. *о*-нитротолуола. М. Ф.

55871 П. ***Желатинированное взрывчатое вещество.* Гренгесберг** (Explosif et procédé de fabrication de cet explosif. Grängesberg) [Atiebolaget Express-Dynamit]. Швейц. пат. 289691, 1.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6405 (нем.)]

Жидкое органич. нитросоединение (нитроглицерин или нитротолуол) и какое-либо твердое нитросоединение (нитроцеллюлозу) берут в таких соотношениях, чтобы получилась пластическая масса; к ней добавляют зернистый неорганич. окислитель с частицами такой величины, чтобы 85% их проходило через сито № 60, 5—70% через сито № 220 и 10—85% через сито № 140. В качестве такого в-ва применяют NH_4NO_3, добавляя к нему металл с высокой теплотой сгорания, напр. порошок алюминия. М. Ф.

55872 П. ***Желатин-динамит, содержащий серу.* Рейнхарт** (Gelatin dynamite composition containing sulfur. Reinhart Walter L.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2674526, 6.04.54

Указанный динамит содержит 20—80% нитроглицерина, 0,3—7% нитроцеллюлозы и 5—50% серы и готовится в виде пустотелых гранул, проходящих через сито № 6 и не проходящих через сито № 80. М. Ф.

55873 П. **Способ десенсибилизации взрывчатых веществ** (Procédé de désensibilisation d'explosifs) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel and Co.]. Франц. пат. 1057579, 9.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 972 (франц.)]

Для указанной цели применяют трикрезил- или трифенилфосфаты, сложные эфиры фталевой к-ты, простые эфиры с высокой т-рой кипения и другие аналогичные в-ва. М. Ф.

55874 П. **Воспламенительная смесь для подрывных патронов** (Zündmittelmischung für Sprengpatronen) [Heaters Ltd]. Австр. пат. 176787, 25.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5439 (нем.)]

Воспламенительный состав для патронов, снаряженных жидкой углекислотой, содержит один или несколько окислителей, оксалат анилина или ацетанилид и оксалат аммония. Общее содержание углерода в смеси подбирается так, чтобы при горении связывался весь кислород смеси. Кол-во оксалата в смеси такое, чтобы воспрепятствовать горению при обычном атмосферном давлении и обычной т-ре. В состав смеси входит, напр. (в вес. ч.): 68,4 перхлората калия, 10,4 ацетанилида, 20,0 оксалата аммония и 1,2 ч. касторового масла. М. Ф

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

55875. **Физико-химические вопросы в практической фармации. Вицман** (Physikalisch-chemische Probleme in der angewandten Pharmazie. Witzmann H.), Chem. Technik., 1955, **7**, № 5, 267—269 (нем.)

Приведены вкратце теоретич. основы получения тонкодисперсных систем в применении к приготовлению лекарственных форм. А. Б.

55876. **Лиофилизированные фармацевтические препараты. Гросс** (Lyophilized pharmaceuticals. Gross Herbert M.), Drug and Cosm. Ind., 1954, **75**, № 4, 468—469, 566—569 (англ.)

Обзор данных о способе лиофильной сушки (сушки вымораживанием) фармацевтич. препаратов. Библ. 27 назв. Л. М.

55877. **Внедрение пластических материалов в производство упаковки и предметов снаряжения полевой санитарии. Эйхлер** (Der Einsatz von Kunststof-

fen in Verpackung und Inhalt der künftigen Feldsanitätsaustüstung der Wehrmacht. Eichler Otto), Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 11a, 471—474 (нем.)

Автор считает необходимым проведение исследований в пром-сти и отраслевых ин-тах по использованию пластич. материалов в произ-ве упаковки и отдельных предметов полевого санитарного снаряжения для замены дефицитных и портящихся материалов и уменьшения веса и ломкости предметов снаряжения. Ю. В.

55878. Разделение алкалоидов методом противоточного распределения. Брейнингер, Боргвардт (Trennung von Alkaloiden durch Gegenstromverteilung. Bräuniger H., Borgwardt G.), Pharmazie, 1955, **10**, № 10, 591—596 (нем.)

Для разделения алкалоидов (А) применен метод противоточного распределения в многоступенчатой стеклянной аппаратуре (от 25 до 120 ступеней). В качестве одной фазы применялся хлф., в качестве другой водн. фазы — буферные р-ры (БР) с различными значениями pH. Разделению подвергались искусств. смеси А, смеси А в лекарственных препаратах и экстракты из растений. Разделены искусств. смеси: кодеин (**I**) и атропин (**II**)—основание, БР pH—6,9: скополамин и **II** — основание, БР pH — 7,3; стрихнин и бруцин — основание, БР pH—4,6; **I** и папаверин — основание, БР pH — 5,5; тебаин и I — основание, БР pH — 5,5; **I** — основание и наркотин — основание, БР — 5,5; папаверин — основание и наркотин — основание БР — 1 молярный р-р лимонной к-ты; I и этилморфин, БР pH — 5,5; хинин, хинидин и цинхонин (выделен цинхонин) БР pH — 5,5. Лекарственные препараты: стрихнин и хинин, БР pH — 4,7; дионин и II — основание, БР pH — 6,9; HCl-кокаин и **II**-сульфат, БР pH — 7,0; HCl-пилокарпин и **II** — сульфат, БР pH—7,0. Выделены: скополамин из *Extr. Hyoscyomi*, БР pH — 5,8; цинхонин из *Extr. Chinae spirit.*, БР pH—5,5. Выделены вератридин и цевадин из торгового препарата *Veratrinum purum* ДАВ6 Merk, Бр pH — 4,5. Все выделенные А идентифицированы. Описаны методы аналитич. определения алкалоидов. Ю. В.

55879. Изучение свойств морфина по отношению к ионообменным смолам. Хамлоу, Де-Кей, Рамстад (A study of the behavior of morphine on ion exchange resins. Hamlow Eugene E., Dekay H. George, Ramstad Egil), J. Amer. Pharmac Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 8, 460—464 (англ.)

Из испытанных смол вполне пригодными для колич. определения морфина (I) оказались: амберлит IR-120 (извлекает **I** количественно и затем полностью регенерируется 4 н. NH_3 в метаноле); амберлит IRC-50 не дает хороших результатов с сульфатом **I**, но вполне пригоден для основания); подтвердилась пригодность амберлита IR - 4B в качестве адсорбента для сульфат-иона сульфата **I**; амберлит IRA - 400 извлекает **I** из щел. р-ра и отделяет **I** от фенольных алкалоидов. Н. С.

55880. Зависимость между скоростью разрушения in vitro покрытых сахаром таблеток и физиологической пригодностью рибофлавина. Чапман, Крисафио, Кемпбелл (The relation between in vitro disintegration time of sugar-coated tablets and physiologicol availability of riboflavin. Chapman D. G., Crisafio R., Campbell J. A.), J. Amer. Pharmac Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 5, 297—304 (англ.)

Исследование показало, что пригодными для человека являются только такие таблетки рибофлавина, которые in vitro разрушаются не медленнее, чем за 60 мин. В. Р.

55881. Бактериологические проблемы при переходе от малого масштаба к заводскому оборудованию. Эмери (Bacteriological problems in translating from small equipment of to the industrial scale. Emery W. B.), Chemistry and Industry, 1955, № 10, 236—240 (англ.)

Обзор практики промышленных ферментаций пенициллина и стрептомицина. Библ. 9 назв. Л. М.

58882. Получение концентрированного экстракта из пиретрума. Чопра, Ханда, Прабхакар (Preparation of concentrated pyrethrum extract. Chopra I. C., Handa K. L. Prabhaker Vidyasagar), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 7, 326—327 (англ.)

Измельченные в порошок цветы пиретрума, содержащие 0,91% пиретринов, перколируют (3 раза) фракцией нефтяных углеводородов (т. кип. 60—145°). Первый перколят собирают отдельно; второй и третий перколяты употребляют для перколирования свежих цветов. Тремя перколяциями извлекают 92—95% пиретринов. Р-ритель первого перколята отгоняют, сперва при обыкновенном давлении, затем под вакуумом. Полученный при этом конц. экстракт содержит 10—12% пиретринов. Дальнейшей обработкой этого экстракта получают еще 15—20% пиретринов. Вышеописанным методом получили 15, 10 и 2%-ные экстракты, которые хранили в течение года. Установлено, что 2%-ный экстракт почти не испытывает изменения за этот срок, в отличие от 10 и 15%-ных экстрактов. Из этого экстракта приготовляли стойкую мазь, содержавшую 0,2% пиретринов, хорошо защищающую от укусов москитов в течение 4—5 часов. Л. М.

55883. Производство и стандартизация экстрактов печени в Индии. Рамасарма (Manufacture and standardization of liver extracts in India. Ramasarma G. B.), Chem. Age India, 1955, **6**, **№ 2**, 61—71 (англ.)

Краткое описание (иллюстрированное) способов произ-ва препаратов печени для инъекций, жидких экстрактов ее (для перорального применения) и протеолизованной печени. Автор считает, что методы клинич. и микробиологич. испытания активности витамина B_{12} фармакопеи США пригодны для стандартизации экстрактов печени местного произ-ва и предлагает запретить импорт препаратов печени, находя, что местная промышленность может вполне удовлетворить спрос на эти препараты. Ю. В.

55884. Изменения растворов виноградного сахара при стерилизации. Хорнауэр (Veränderungen der Traubenzuckerlösungen durch den Sterilisationsvorgang. Hornauer H.), Pharmazie, 1954, **9**, № 7, 574—582 (нем.)

Максимум разложения наступает в большинстве случаев через 1 час после начала стерилизации р-ров сахара (I) и никогда не превышает 10% (при снижении pH до предела $\sim$ 4,3—3,8). На основе проведенных экспериментов автор рекомендует стерилизовать р-ры **I** нагреванием в течение 8 мин. при 120°/1 *ати* с предварительным увеличением содержания **I** на 10% для сохранения первоначальной конц-ии р-ров. И. Г.

55885. Предотвращение гидролиза эфиров в растворе путем образования комплексов. I. Стабилизация бензокаина кофеином. Хигути, Лакман (Inhibition of hydrolysis of esters in solution by formation of complexes I. Stabilization of benzocaine with caffeine. Higuchi Takeru, Lachman Leon) J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955. **44**, № 9, 521—526 (англ.)

Установлено, что скорость гидролиза бензокаина (I) в водн. р-ре можно значительно снизить прибавлением к **I** кофеина (**II**), образующего комплекс с **I**. Р-ция гидролиза **I** проводилась при 30°, в присутствии 0,02 н., 0,04 н. и 0,06 н. $Ba(OH)_2$ (для предотвращения образования ионов CO_3), в отсутствие и в присутствии разных кол-в **II**. Результаты показали, что присут-

ствие 2,5% II в 5 раз замедляет гидролиз I. Математич. обработка результатов изучения кинетики гидролиза I в присутствии II показывает устойчивость эфирной связи комплекса I и II, причем гидролиз комплекса должен протекать в 100 раз медленнее гидролиза свободного I. Ю. В.

55886. **Устойчивость растворов люминал-натрия. О'Рейлли, Райт** (The stability of solutions of sodium phenobarbitone. O'Reilly W. J., Wright S. E.), J. Pharmacy and Pharmacol, 1954, **6**, № 4, 253—255 (англ.)

Определена устойчивость 5, 10 и 20%-ных водн. р-ров люминал-натрия (I), разлагающихся с выделением фенилэтилацетилмочевины, при хранении в течение 2—35 суток при т-рах 4—7°, 14—17° и 30°. Р-ры I за 30 дней при 4° разложились на 7,4%, за 25 дней при 15° на 6,4%, что значительно превышает предыдущие данные (Nielsen, Dansk. Tidskr. Farm., 1933, **7**, 137), поэтому авторы указывают на необходимость избегать длительного хранения р-ров I при ~ 20°. К. М.

55887. **Хранение ампул в растворах фенола. Бин, Уолтерс** (Storage of ampoules in phenol solution. Bean H. S., Walters V.), Pharmac. J., 1954, **173**, № 4753, 465—466 (англ.)

Было проведено исследование для проверки литературных данных о прохождении спирта и фенола внутрь ампул (при хранении ампул в бактерицидных р-рах) через трещины стекла молекулярных размеров, невидимых невооруженным глазом. Опыты не подтвердили указанных данных различных авторов. Возможно, что наблюдаемое ими проникание фенола внутрь ампул зависело от плохого запаивания. Такие бракованные ампулы в обычной практике могут быть обнаружены при погружении в р-р красителя при стерилизации. Возможно, что случаи плохо запаянных ампул не могут быть сведены до нуля. Поэтому хранение ампул, содержащих р-ры для инъекции, в токсичных бактерицидах не рекомендуется. О. С.

55888. **Эфедрин в масляных препаратах. Голдстейн, Сандерс** (Ephedrine in oil preparations. Goldstein Samuel W., Sanders Donald P.), Drug Standards, 1955, **23**, № 1, 34—36 (англ.)

Для получения прозрачных масляных р-ров эфедрина (I), пригодных для распыления, необходимо применять I, содержащий в случае сложных композиций не менее 98,5% $C_{10}H_{15}NO$, а в случае простых — 99%. Рекомендуется вследствие летучести I сушить его над серной к-той в эксикаторе, но не в вакууме. О. М.

55889. **Изменение содержания амидазофена в медицинских свечах. Чоман, Давид** (Amidazofenes kúpok amidazofentartalmának változásáról. Csomay Ernö, Dávid Ágoston), Gyògyszerész, 1955, **10**, № 3, 53—54 (венг.)

Высказано предположение, что указанное изменение связано с образованием диоксиамидазофена при хранении свечей. Г. Ю.

55890. **Эмульсионные воски в фармации. Кист** (Emulsifying waxes in pharmacy. Keast A. R.), Chem. Prod., 1954, **17**, № 8, 297—299 (англ.)

55891. **Кристаллический фиолетовый в цинковой мази. Изучение причин несовместимости. Райли** (Crystal violet in the official zinc creams. A study of the incompatibility. Riley G. S.), Pharmac. J., 1954, **173**, № 4736, 106 (англ.)

Добавка к мази небольшого кол-ва олеиновой к-ты устраняет обесцвечивание кристаллич. фиолетового (до 5—11 дней), вследствие уменьшения щел. р-ции мази. А. Т.

55892. **Масса «эстаринум» для суппозиториев. Бидебах** (Die Zäpfchenbasis Massa Estarinum. Biedebach F.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1954, **94**, № 35, 844—845 (нем.)

Описаны 4 сорта массы «эстаринум» со следующими показателями (указаны обозначение сорта, т-ра плавления и иодное число): A, 32—34°, ниже 3; B, 34—36°, ниже 3; C, 36—38°, ниже 1; D, 40—42°, ниже 3. Приведены также значения кислотного числа, числа омыления, ацетильного числа, коэфф. преломления. В. У.

55893. **Сравнение суспендирующей активности различных веществ. Лесшафт, Де-Кей** (Comparison of the suspending activity of suspending agents. Lesshafft Charles T., Jr, DeKay H. George), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 7, 410—413 (англ.)

Суспендирующая активность определялась по способности давать однородные суспензии с основной углекислой солью висмута. Самыми эффективными оказались: трагакант, метилцеллюлоза-15 и веегум HV; затем в нисходящем порядке: геллоид-50, Na-целлюлоза-сульфат средней вязкости (I), Na-карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза, Na-карбоксиметилцеллюлоза высокой и средней вязкости и I низкой вязкости. Л. М.

55894. **Исследование влияния бентонита на реологические свойства эмульсий, подвергающихся нагреву. Аксон** (A rheological study of the effect of bentonite on heated emulsions. Axon Arnold), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, **6**, № 11, 830—842 (англ.)

Приведены методы приготовления эмульсий, представляющих интерес для фармацевтич. практики, и результаты влияния добавок небольших кол-в бентонита на стойкость эмульсий при автоклавировании. Л. М.

55895. **О смываемых мазях-эмульсиях «масло в воде». Сообщение 5. Мюнцель, Амман** (Beiträge zur Kenntnis der abwaschbaren Fett-in-Wasser-Salben. 5. Mitteilung. Münzel K., Amman R.), Pharmac. acta helv., 1954, **29**, № 6, 171—183 (нем.; рез. франц., англ.)

Объясняется понятие «комплексные эмульгаторы» (I), которые образуют пленки на поверхности раздела, состоящие из липофильного (вода/масло) и гидрофильного (масло/вода) I, связанных между собой молекулярным силами. Если конц-ии обоих I достаточно повысить (как, напр., у «самоэмульгируемых восков»), то образуются с водой мазеобразные продукты (гели, комплексные — эмульгаторные мази), у которых, как у стеаратных мазей, происходит внедрение липофильных компонентов (вода/масло-I) в мицеллы гидрофильных (масло/вода-I). В большинстве случаев для I-мазей используются анионактивные и неионогенные масло/вода-I, но и с катионактивными смачивающими средствами могут образоваться комплексные I - мази, менее удовлетворительные в некоторых отношениях. Поскольку катионактивные смачивающие в-ва, являющиеся антисептиками и дезинфицирующими средствами, одновременно представляют собой и лекарственные средства, ими пользуются лишь в особых случаях; их не следует комбинировать с анионактивными I, так как они несовместимы друг с другом. Несовместимость мешает образованию эмульсии или способствует снижению антисептич. действия катионактивного I (четвертичной аммониевой соли). Описаны различия между стеаратной и I-мазями. Показано, в каких условиях образуются или не образуются смываемые мази масло/вода. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 33798. Л. М

55896. **Изучение совместимости силиконовых масел с природными синтетическими восками и воскоподобными веществами. Плейн, Плейн** (Compatibility studies of silicone oils with natural synthetic waxes and wax-like substances. Plein Joy Bi-

c k m o r e, P l e i n E l m e r M.), Drug Standards, 1954, **22**, № 11—12, 228—243 (англ.)

Силиконовые масла с высокой вязкостью (1000 *ccm*) обнаружили бо́льшую тенденцию к совместимости, чем масла с низкой вязкостью (50 *ccm*). Л. М.

55897. **Изучение in vitro различных порошкообразных слабительных. I. Набухание и желатинизация. Б о н, Р а й з и н г** (An in vitro study of various commercially available bulk-type laxatives. 1. Swelling properties and gel texturex. B o n e J a c k N., R i s i n g W a i t L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 2, 102—106 (англ.)

Порошкообразные слабительные (I) при набухании увеличивают объем содержимого желудочно-кишечного тракта, что является стимулом к его освобождению. I образуют гидрофильные золи, что обеспечивает их мягкое действие. Изучено набухание 24 I в дистилл. воде, 2%-ном р-ре NaCl, 0,5%-ной HCl, 1%-ном $NaHCO_3$, искусств. желудочном и кишечном соках. В. И.

55898. **О колебаниях температуры драже при обогреве его инфракрасным облучением в процессе обработки в котлах. Р о т, Б е р м а н** (Asupra variaţiei temperaturii drajeurilor incălzite cu radiaţii infraroşii, in cursul formării lor in cazanul de drajare. R o t h A., B e r m a n A.), Rev. chim., 1955, **6**, № 5, 229—233 (рум.; рез. русс.)

Рассмотрены условия нагрева инфракрасным облучением драже при его произ-ве. Описан процесс произ-ва драже с учетом необходимых условий (равномерный нагрев, предельная т-ра драже 38°) для получения качеств. продукта. Нагрев инфракрасным облучением, сравнительно с сушкой на воздухе, сокращает длительность процесса на 25%. В. У.

55899. **Сравнительные исследования материалов для стоматологических слепков Х е н к е л ь** (Vergleichende Untersuchungen an Abdruckmaterialien. H e n k e l G.), Dtsch. zahnärztl. Z., 1955, **10**, № 8, 646—653 (нем.)

55900. **Гигиена и дезинфицирующие средства. Т и м а н** (Hygiene und Desinfektionmittel. T i e m a n G. W.), Oliën, vetten en zeep, 1955, **39**, № 16, 239—243 (нем.)

Доклад, прочитанный на конгрессе «Европейской федерации химико-инженерных знаний» в 1955 г. В. У.

55901. **Аналитический контроль. Стандарты чистоты. С т а к к и** (Analytical control-standards of purity. S t u c k e y R. E.), Manufact. Chemist., 1954, **25**, № 12, 525—529, 532 (англ.)

Обсуждаются вопросы организации контроля чистоты препаратов на химико-фармацевтич. предприятиях, а также стандарты чистоты, установленные в фармакопеях. О. М.

55902. **Бром в ледяной уксусной кислоте в качестве реагента (для анализа лекарственных веществ). З ы к а** (Brom in Eisessig als Maßlösung. Z ý k a J.), Pharmazie, 1954, **9**, № 10, 812—824 (нем.)

Раствор 8 *г* Br в 1 *л* лед. CH_3COOH (0,1 н. р-р) применяли для определения в лекарственных формах (а также в отдельности): салициловой к-ты, резорцина, β-нафтола, салола, тимола, анестезина, ванилина, хлоргидрата новокаина, хлоргидрата хинина, нитрата стрихнина, фосфата кодеина, хлоргидрата пилокарпина, гваякола, гваяколсернокислого K, фенацетина, антипирина, диала, сомнифена, хлоргидрата, морфина, дионина, дилаудида, паракодина, дикодида (в виде солей), хлоргидрата папаверина и аскорбиновой к-ты. Л. М.

55903. **Применение ионофореза для разделения алкалоидов опия. М а р и а н и** (Application de l'ionophorèse a la séparation des alcaloides de l'opium. M a r i a n i A.), Pharmac, weekbl., 1955, **90**, № 4, 125—128 (франц.)

При определении содержания морфина (I) в опии автор, пользуясь колориметрич. методом Guarino [Boll. Soc. It. Biol. Sper., 1946, **21**, 243; **22**, 1223] определения I в HCl р-ре и получив слишком высокие числа, повидимому, вследствие присутствия алкалоидов, дающих положительную р-цию Guarino, подверг HCl-экстракты I ионофорезу в слабо кислой среде, в которой все алкалоиды мигрируют к катоду со скоростью, пропорциональной значению их Kb, причем обнаружил примеси, дающие такую же положительную колориметрич. р-цию. Автор считает целесообразным найти метод, исключающий извлечение обнаруженных им примесей, искажающих результаты определения I. Ю. В.

55904. **Усовершенствование в методе определения морфина в опии по Фармакопее США. Б р и к л и, У и п л** (A suggested improvement in the U. S. P. method for determining morphine in opium. B r i c k l e y H a r o l d W., W h i p p l e F. A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 538—539 (англ.)

Введено изменение в метод фармакопеи США, сокращающее время определения на треть и позволяющее избежать ошибок, возникающих при длительном фильтровании. Точность предложенного метода не ниже основного. Ю. В.

55905. **Свойства производных флавона и их определение. П а р и, К о р н и й о** (Caractérisation et dosage des dérivés flavoniques. P a r i s R. C o r n i l l e a u J., m-l l e), Ann. pharmac. franc., 1955, **13**, № 3, 192—199 (франц.)

Для характеристики производных флавона (рутина, гесперидина, кверцетола и их производных) наряду с определением их т-р плавления, R_f при хроматографировании на бумаге, ультрафиолетового спектра авторы рекомендуют применение цветной цианидиновой р-ции: образование красного красящего в-ва группы антоцианидолов при восстановлении H в момент выделения. Окраска достигает максим. интенсивности через 10 мин., оставаясь затем неизменной 2 часа. Окраска зависит от группы флавоноида: желтооранжевая для флавонов, красная — для флавонолов, красно-фиолетовая — для флаванонов. В качестве эталонов соответственно используют лутеолин, рутозид и гесперидозид. Способ пригоден для определения флавоноидов в лекарственных р-рах и таблетках, в растительных экстрактах и соках, а также, с некоторыми изменениями,— в моче и крови. Л. М.

55906. **Заметка к определению аскаридола в хеноподиевом масле. Б е к к е т, Д ж о л л и ф ф** (A note on the determination of ascaridole in oil of chenopodium. B e c k e t t A. H., J o l l i f f e G. O.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, **7**, № 9, 606—607 (англ.)

В предыдущем сообщении (РЖХим, 1954, 29344) приведена ф-ла поправки на результаты титрования, требующая большой затраты времени для вычислений. В настоящем сообщении дается таблица, устраняющая необходимость сложных вычислений. Ю. В.

55907. **Анализ продажного активированного угля для фармацевтических целей. Э л о** (Ensaio do carvão ativado do comércio para emprêgo farmacêutico. H e l o u J. H.), Rev. brasileira farmác., 1953, **34**, № 6, 11—28 (порт.)

Дан обзор требований, предъявляемых к углю различными фармакопеями, и методов его испытания. Библ. 23 назв. З. Б.

55908 П. **Способ получения устойчивых водных растворов перекиси водорода. Г р и н с п а н** (Stable aqueous hydrogen peroxide, and method of preparing

same. Greenspan F. P.) [Buffalo Electro-Chemical Co.]. Англ. пат. 713156, 4.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i 392 (англ.)]

Водные 3—90%-ные р-ры H_2O_2 стабилизуют против разложения прибавлением 5—1000 *мг/кг* пиридинкарбоновой к-ты (напр., алкилпиридинкарбоновых к-т: 6-метилпиколиновой к-ты, дипиколиновой к-ты или хинолиновой к-ты), а также в присутствии дегидратированного фосфата (и H_3PO_4), действующего таким же образом. Напр., 3%-ный водн. р-р H_2O_2, содержащий 17 *мг/кг* дипиколиновой к-ты, после нагревания в течение 24 часов при 100° теряет только 1,2% активного О, сравнительно с 87% потери в отсутствие стабилизатора. В. У.

55909 П. Лекарственные вещества. Уэстон (Therapeutic compounds. Weston Arthur W.) [Abbott Lab.]. Пат. США 2704284, 15.03.55

Патентуются сложные эфиры основного характера общей ф-лы $CH_2—(CH_2)_{m-1}—C(C_6H_5)—COOR—NCH_2CH_2$-$OCH_2CH_2$ ($m = 2—5$; R — низший алкилен), а также их соли с к-тами и четвертич. аммониевые соли. В. У.

55910 П. Способ получения устойчивых солей тринитроалканоламинов. Юнкман, Инхоффен, Грюнлер, Нёйхофф (Verfahren zur Herstellung beständiger Trinitroalkanolaminsalze. Junkmann Karl, Inhoffen Hans-Herloff, Grünler Siegfried, Neuhoff Ernst) [VEB Schering-Adlershof]. Пат. ГДР 2823, 22.03.54

Для применения в качестве средств, вызывающих расширение кровеносных сосудов, получают азотнокислые эфиры три-(низший алканол)-аминов и переводят их в устойчивые кристаллич. соли (в особенности, фосфаты и оксалаты). 10 *г* свежеперегнанного триэтаноламина постепенно при размешивании приливают к 40 *мл* нитрующей смеси (из 27 *г* HNO_3, уд. в. 1,498 и 45 *г* H_2SO_4, уд. в. 1,84) при 0°, смесь после 15-час. стояния при 0° вносят в размешиваемую суспензию 100 *г* $NaHCO_3$ в 500 *мл* воды и извлекают три-(нитроэтанол)-амин (I) эфиром, эфирную вытяжку упаривают до объема ~300 *мл* и постепенно смешивают с 17 *г* H_3PO_4 в 300 *мл* эфира, при этом выкристаллизовывается 11—12 *г* дифосфата **I**, т. пл. 108—110° (разл.). Аналогично с применением $(COOH)_2$ получают монооксалат **I**, т. пл. 100° (разл.). В. У.

55911 П. Способ получения замещенных у центрального углеродного атома диарилацетонитрилов. Кауп, Нольте (Verfahren zur Herstellung von am zentralen Kohlenstoffatom substituierten Diarylacetonitrilen. Kaupp J., Nolte F.) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 894394, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4213 (нем.)]

Для получения исходных продуктов, применяемых в синтезе лекарственных препаратов, особенно болеутоляющих, спазмолитических и антигистаминных растворяют, напр., 193 ч. дифенилацетонитрила (I) в 300 ч. диоксана, прибавляют 15 ч. 30%-ного р-ра KOH в CH_3OH, прикапывают при 30—40° 70 ч. винилметилкетона и выливают в воду; получают 220 ч. (83,5%) 2,2 дифенил-5-кетокапронитрила, т. кип. 207—210°/9 *мм*, т. пл. 71,5—72,5°. **I** + акрилонитрил → →динитрил α,α-дифенилглутаровой к-ты, т. кип. 194—197°/0,7 *мм*, т. пл. 74—75°. **I** + метиловый эфир акриловой к-ты → метиловый эфир 4,4-дифенил-4-цианмасляной к-ты, т. кип. 204—205°/1,2 *мм*, т. пл. 39,6°. О. М.

55912 П. Способ получения производных барбитуровой кислоты (Fremgangsmåde til fremstilling af barbitursyrederivater) [Sharp & Dohme, Inc.]. Дат. пат. 77208, 8.03.54

Способ получения производных барбитуровой к-ты конденсацией производного карбаминовой к-ты с эфиром[1] Δ-алкенилциануксусной к-ты и гидролизом полученного иминопроизводного, отличающийся тем, что мочевину, гуанидин или их соли конденсируют с эфиром алкил-1 метил-(1-Δ^1-бутенил)-циануксусной к-ты, в которой алкил содержит 1—3 атома С, преимущественно с этиловым или смесью этилового и изопропилового эфиров этой к-ты, омыляют эфир и свободную к-ту переводят в соль, преимущественно Na. Пример: к 46 ч. Na в 1 *л* абс. изопропанола добавляют 96 ч. мочевины и 209 ч. этилового эфира этил-(1-метил- Δ^1-бутенил)-циануксусной к-ты, нагревают 12 час. при 105°, отгоняют изопропанол, растворяют остаток в 1 *л* воды, извлекают дважды по 100 ч. эфира, экстракт промывают 500 *мл* воды; к водн. р-ру добавляют равный объем конц. HCl, нагревают 2 час. для гидролиза иминосоединения, отгоняют 0,25 от объема реакционной смеси и упаривают смесь до конц-ии 20% HCl; при охлаждении выпадает сырая 5-этил-5-(1-метил- Δ^1-бутеил)-барбитуровая к-та (I), выход 116—121 ч., после перекристаллизации из 50%-ного этанола получают 105—110 ч. к-ты, т. пл. 160—162°; выход 47—49%. Таким же способом получены: 5-метил-5-(1-метил-Δ^1-бутенил)-барбитуровая к-та, т. пл. 157,5—158,5°, выход 43%; 5-*н*-пропил-5-(1-метил-Δ^1-бутенил)-барбитуровая к-та (II), т. пл. 128—130°, выход 41—42,5% и 5-изопропил-5-(1-метил-Δ^1-бутенил)-барбитуровая к-та, т. пл. 120—120,5°, выход 12%. В патенте описаны: получение Na-соли **I** с выходом 97—99% и Na-соли **II** с выходом 99—100%. Полученные соединения имеют снотворное действие. К. Г.

55913 П. *п*-Нитрофенилсерин и его производные. Уэянаги (p-Nitrophenylserine and its derivatives. Ueyanagi Jisaburo) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 3820, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1955 **49**, № 3, 1782 (англ.)]

23 *г* $C_6H_5CHOHCH(NH_2 \cdot HCl)COOCH_3$ и 92 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 10 мин. на водяной бане. После отгонки ангидрида в вакууме и перекристаллизации остатка из CH_3OH получают 23 *г* $C_6H_5CH(OCOCH_3)$-$CH(NHCOCH_3)COOCH_3$ (I), т. пл. 145°. Последний (14 *г*) постепенно прибавляют к смеси 20 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,36) и 20 *мл* конц. H_2SO_4 при 0—5°, выдерживают 1 час при 15°, выливают в ледяную воду, осадок извлекают этилацетатом, промывают $NaHCO_3$ и водой, р-ритель отгоняют и получают 10,4 *г* *п*-$O_2NC_6H_4CH$-$(OCOCH_3)CH(NHCOCH_3)COOCH_3$ (**II**), т. пл. 132—133° (из этилацетата); 16 *г* **II** нагревают с 80 *мл* 7%-ной HCl 2 часа на водяной бане, по охлаждении получают хлоргидрат *п*-нитрофенилсерина, пластинки, т. пл. 180° (разл.), который при обработке в воде $NaHCO_3$ при pH 5,8 дает *п*-нитрофенилсерин, т. пл. 184°. О. М.

55914 П. Ацетат амида метионина. Тацуока, Хондзё (Methionine amide acetate, Tatsuoka Seuo, Honjo Mikio) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 2220, 20.05.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1782 (англ.)]

Обрабатывают 50 *г* *dl*-$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOC_2H_5$ 32 *г* свежеперегнанного бензальдегида, нагревают 30 мин. на водяной бане, продукт прибавляют к 500 *мл* CH_3OH, насыщенного NH_3 при 0°, выдерживают 7 дней при 0°, высушивают в вакууме, остаток нагревают с 250 *мл* 10%-ной CH_3COOH, чтобы освободить бензальдегид, который удаляют трехкратной экстракцией эфиром. Водн. р-р высушивают в вакууме и остаток перекристаллизовывают из этилацетата. Получают 53 *г* (83%) ацетата амида метионина, шелковистые иглы, т. пл. 150—152°. О. М.

55915 П. Способ получения органических сернистых соединений (Method for obtaining organic sulphur compounds) [Parke, Davis and Co.]. Англ. пат.

712065, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, i252— i253 (англ.)]

Эфир пантотеновой к-ты при последовательном взаимодействии с N_2H_4, HNO_3 и $NH(CH_2)_2SH$ или $(NH_2\cdot CH_2CH_2S)_2$ превращается в 2-N-пантотениламиноэтантиол или соответствующий дисульфид. Напр., метиловый эфир D-пантотеновой к-ты с 85%-ным гидразингидратом образует D-пантотенилгидразид, который при действии $NaNO_2$ и CH_3COOH переходит в азид. Обработка последнего аминоэтантиолом (при pH 9) приводит к 2-N-(+)-пантотениламиноэтантиолу, очистка которого достигается хроматографированием на активированном угле или на щел.-зем. силикате Al. М. К.

55916 П. Способ получения сульфонов. Матхаузер (Verfahren zur Herstellung von Sulfonen. Mathauser Georg) [VEB Farbenfabriken Wolfen]. Пат. ГДР 5099, 11.09.54

Способ не дает побочных продуктов и состоит в проведении р-ции между соединениями, способными образовать хиноидные системы (некоторые ароматич. полиокси-, полиамино- и аминооксосоединения), и алифатич. или ароматич. моно-или дисульфиновыми к-тами в водн. р-ре или суспензии в присутствии солей Fe^{3+}, напр. $FeCl_3$ или $(RSO_2)_3Fe$, в качестве окислителей. Так, р-р 11 ч. пирокатехина в 100 ч. воды обрабатывают сначала р-ром 16 ч. $C_6H_5SO_2Na$ в 200 ч. воды и 15 ч. конц. H_2SO_4, потом по каплям при $\sim 20°$ р-ром 32,5 ч. $FeCl_3$ в 200 ч. воды, после чего нагревают около 30 мин. до кипения. После охлаждения выделяются 24 ч. кристаллич. 2,3-диоксидифенилсульфона, т. пл. 117° (ацетат, т. пл. 143°). Аналогично получены: из гидрохинона и $C_6H_5SO_2Na$ 2,5-диоксидифенилсульфон, т. пл. 196° (ацетат, т. пл. 130°); из карбэтокситолуолсульфиновой к-ты и пирокатехина 2,3-диокси-2'-карбэтокси-5'-метилдифенилсульфон, т. пл. 198° (ацетат, т. пл. 140°); из пирокатехина и $CH_3C_6H_4SO_2H$ 2,3-диокси-4'-метилдифенилсульфон, т. пл. 175° (ацетат, т. пл. 118°); из пирокатехина и $(C_3H_7SO_2)_2Zn$ пропил-2,3-диоксифенилсульфон, масло (ацетат, т. пл. 88°); из пирогаллола и $C_6H_5SO_2Na$ 2,3,4-триоксидифенилсульфон, т. пл. 190°; из пирокатехина и $C_3H_6(SO_2H)_2$ триметилендi-(2,3-диоксифенил)-дисульфон (ацетат, т. пл. 61°); из *o*-аминофенола и $C_6H_5SO_2H$ 2-окси-3-аминодифенилсульфон; из *n*-фенилендиамина и $C_6H_5SO_2Na$ 2,5-диаминодифенилсульфон. Я. К.

55917 П. Способ получения устойчивых растворов сульфамидов. Саттер, Кауэр (Procédé pour la production de solutions stables de sulfonamides. Sutter Clemens, Cauer Ernst) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1042685, 3.11.53 [Prod. Pharmac., 1954, **9**, № 6, 348 (франц.)]

Приводят во взаимодействие в молекулярном соотношении 1 : 2 гетероциклич. замещ. сульфамид с продуктом конденсации 2 молей бисульфита щел. металла с 1 молем α, β-ненасыщ. альдегида. Полученный продукт р-ции обрабатывают компонентом солеобразного характера (4-аминоалкилбензолсульфамидом или 4-аминоалкилфенилалкилсульфоном). О. М.

55918 П. Сульфатиадиазол. Фудзии, Томино (Sulfathiadiazole. Fujii Teruichi, Tomino Koichi) [Tanabe Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 3121, 3.07.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4029 (англ.)]

Нагревают на водяной бане 53,7 *г* *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$, 10 *г* 2-амино-1, 3, 4-тиадиазола и 19,3 *г* $NaHCO_3$ в 200 *мл* ацетона 5—6 час. и удаляют ацетон в вакууме; остаток после промывки водою дает 49 *г* конденсата, который с 10 *г* I и несколькими каплями амилового спирта нагревают 30 мин. при 130—140° с образованием ацетилсульфатиадиазола. Последний с 60 *мл* 10%-ной HCl нагревают 1 час при 90°, фильтруют с углем, прибавляют ацетат натрия, подкисляют уксусной к-той, выпавший продукт перекристаллизовывают из CH_3OH, выход сульфатиадиазола 71%, иглы, т. пл. 220°. О. М.

55919 П. Получение сульфамеразина. Чипман, Эванс (Manufacture of sulfamerazine. Chipman Harold, R., Evans Taylor H.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2688015, 31.08.54

Для получения сульфамеразина постепенно прибавляют хлорвинилметилкетон в 10—15 моль%-ном избытке к суспензии 1 моля сульфагуанидина в р-ре CH_3ONa (2—3 моля), в метиловом спирте (35—50 молей), нагревают образовавшуюся смесь при 50—65°, причем происходит полное растворение сульфагуанидина, и продолжают нагревание в течение нескольких часов для завершения р-ции. Смесь охлаждают до 20° для полного выпадения нерастворимой в CH_3OH Na-соли сульфамеразина в кристаллич. легкофильтруемой форме, свободной от сульфагуанидина и других примесей. О. М.

55920 П. Способ получения органического соединения ртути. Даннер, Червек (Verfahren zur Herstellung einer organischen Quecksilberverbindung. Danner Johann Max, Zerweck Werner). Швейц. пат. 287779, 16.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4672 (нем.)]

В доп. к швейц. пат. 282875 ртутные соединения пурина получают обработкой 1-диэтиламиноэтилтеобромином растворимых в воде, кислых продуктов присоединения, получаемых взаимодействием Hg-ацетата с 7-аллилтеофиллином; получаемые продукты растворимы в воде с нейтр. р-цией и обладают диуретич. действием. Ю. В.

55921 П. Способ получения новых продуктов конденсации, содержащих гетероциклическую кольцевую систему и циклоалифатическое кольцо. Аренс, Дорп, Инхоффен (Verfahren zur Herstellung neuer Kondensationsprodukte, die ein heterocyclisches Ringsystem und einen cycloaliphatischen Ring enthalten. Arens Josef Ferdinand, Dorp David Adriaan van, Inhoffen Hans-Herloff) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 5668, 2.04.54

Способ состоит в обработке Li-производных алкилзамещ. N-гетероциклич. соединений с Li-атомом в боковой алкильной цепи (в частности, $C_5H_4NCH_2Li$), предпочтительно в виде р-ра в сухом эф. или бзл., р-ром насыщ. или ненасыщ. карбонильного соединения циклогексанонового ряда, напр. циклогексанона, циклоцитраля, α- или β-ионона и т. п. соединений, с последующим гидролизом (водой или разб. к-той) металлорганич. продукта р-ции в соответствующий спирт и отщеплением воды от последнего предпочтительно путем нагревания с безводн. щавелевой к-той под сильно пониженным давлением. Очистка полученных продуктов производится, напр., через их пикраты или фракционированной перегонкой в высоком вакууме. Так, в 3-горлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником, капельной воронкой и газовой трубкой и содержащей 45 *мл* абс. эф., вводят, после вытеснения воздуха азотом, 1,1 *г* тонконарезанного Li, из капельной воронки спускают по каплям 5 *мл* смеси из 13 *г* свежеперегнанного C_6H_5Br и 15 *мл* сухого хлф., включают мешалку и после начала р-ции спускают по каплям остаток смеси из капельной воронки с такой скоростью, чтобы эф. находился все время в состоянии медленного кипения, после чего дополнительно перемешивают ~ 30 мин. После перехода Li в р-р добавляют в течение 5 мин. смесь из 5 *г* свежеперегнанного α-пиколина и 5 *мл* сухого эф. и спустя 10 мин. добавляют в течение 10 мин. р-р 9 *г* β-ионона в 10 *мл* сухого эф., нагревают 30 мин., оставляют на ~ 1 час, выливают темнобурую смесь на лед, эфирный слой взбалтывают со смесью льда и 1 н. HCl, солянокислый слой,

после взбалтывания с эфиром, подщелачивают 2 н. NaOH или конц. NH_4OH при охлаждении льдом и несколько раз экстрагируют эф. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, высушивают над Na_2SO_4, отгоняют эф. и остаток, после отгонки из него низкокипящих компонентов под пониженным давлением (от водоструйного насоса), перегоняют в высоком вакууме под N_2. Большая часть третичного спирта (5,5 *г*) перегоняется при 142°/10^{-3} *мм* в виде густого светложелтого масла, медленно застывающего в воскообразную массу, которая, после просушки между листами фильтровальной бумаги, плавится при 41—46°. Для отщепления воды третичный спирт нагревают с безводн. $(COOH)_2$ в вакууме. Полученное масло, перегоняющееся при 130—140°/10^{-3} *мм*, дает пикрат (светложелтые листочки) с т. пл. 155°, из которого получают чистое основание (ионилиден-α-пиколин) в виде бесцветного масла с т. кип. 135°/10^{-3} *мм*. Описано также получение ионилиденлутидина — бесцветное масло с т. кип. 140°/10^{-3} *мм*. Продукты стимулируют дыхание (в опытах с животными) и обладают аналептич. действием. Я. К.

55922 П. Изоцитозины (Isocytogines) [Ortho Pharmacentical Corp.]. Австрал. пат. 160470, 27.01.55

Патентуются в-ва общей ф-лы $N = C(NH_2) - N = C(R'') - CH = CO - (CH_2)_n - NRR'$ (кольцо замыкается между N и NRR'), в которой а) $n = 2$, R" — H, R и R' — изопропил, *н*-бутил, или *втор*-бутил; или б) $n = 2$, R" — H или CH_3, R и R' — изобутил или алкил с 5—8 атомами C или в) $n = 3$, R" — H, R и R' — алкил с 3—5 атомами C или г) $n=2$, R" — CH_3, R и R' — *н*-пропил, изопропил, *н*-бутил или *втор*-бутил. В. У.

55923 П. Тропеиновые алкалоиды (Tropeine alkaloids) [Drug Houses of Aust. Ltd]. Австрал. пат. 161641, 17.03.55

Для получения производных тропеиновых алкалоидов их подвергают, в виде основания или солей, р-ции с ацилирующим агентом в условиях ацилирования метилольной группы с последующим выделением и кристаллизацией полученных солей, пригодных в качестве лекарственных средств. О. М.

55924. П. Способ получения дигидропроизводных симпатиколитически действующих природных и синтетических алкалоидов спорыньи. Штолль, Гофман (Verfahren zur Herstellung von Dihydroderivaten sympaticolytische wirken der natürlicher und synthetischer Mutterkornalkaloide. Stoll Arthur, Hoffmann Albert) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 883153, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1924, **125**, № 17, 3758 (нем.)]

Алкалоиды спорыньи или их соли восстанавливают H_2 при 10—80 *атм* и 80—25° в среде инертного р-рителя, как диоксан, бзл., и катализатора Pd-черни, $Pd/BaSO_4$, Ni или Ni — Cu. Получен дигидроэрготамин, $C_{33}H_{37}N_5O_5$, $[\alpha]^{20}D$ — 63° (с 0,6; пиридин): дигидроэрготоксин, $C_{35}H_{41}N_5O_5$, $[\alpha]^{20}D$ — 50° (с 0,6; пиридин); дигидроэргокристин, $C_{35}H_{41}N_5O_5$, $[\alpha]^{20}D$ — 54° (с 0,65; пиридин); дигидроэргозин, $C_{30}H_{39}N_5O_5$, $[\alpha]^{20}D$ — 60° (с 0,15; пиридин). Лекарственные средства. О. М.

55925 П. Фракционированное экстрагирование витаминов. Шейбел, Карр (Fractional liquid extraction of vitamins. Scheibel Edward George, Karr Andrew E.) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2676903, 27.04.54

Смесь материала, содержащего в-ва с активностью витамина A (I) (I — спирт и его эфиры) и неактивные загрязнения (НЗ), вводят в 1-ю зону многоступенчатого экстрагирования двумя несмешивающимися жидкими органич. р-рителями с различным уд. весом, вводимыми в аппарат в противотоке, причем I и НЗ имеют различные коэфф. распределения между р-рителями; коэфф. экстракции I по отношению к указанной паре р-рителей < 1. Первый экстракт, содержащий I в тяжелом р-рителе, отделяют от экстракта НЗ в легком р-рителе, тяжелый р-ритель удаляют и получают первый концентрат I, который вводят во 2-ю зону, в противоток тех же р-рителей в аналогичных условиях, но с коэфф. экстракции I > 1; тяжелый р-ритель с НЗ отделяют от легкого р-рителя, содержащего I, удаляют из последнего легкий р-ритель и получают концентрат I с более высоким процентным содержанием сравнительно с исходным материалом. Приведена схема аппаратуры. Ю. В.

55926 П. Витаминные препараты. Бавли, Тимрек (Vitamin composition. Bavley Abraham, Timreck Albert E.) [Ghas Pfizer and Co., Inc.]. Пат. США 2702262, 15.02.55

Высокоустойчивые витаминные препараты представляют собой в основном желатинированные материалы, содержащие загущающие коллоиды (желатин, агар, пектин или их смеси) с связующими сахарами, в смеси с тонкой дисперсией частиц твердого р-ра витамина A, D или E в гидрированном масле, имеющем т. пл. не ниже ~ 40°. В. У.

55927 П. Способ получения соединений взаимодействием компонентов комплекса витамина B и холина с адениловой кислотой или ее натриевой солью. Раскин (Process for the manufacture of compounds made by reacting components of the group consiting of the vitamin B complex and choline with adenylic aced or sodium adenylate. Ruskin S. L.). Англ. пат. 698863, 28.10.53

Действуют на отдельные компоненты комплекса витамина B, включая холин, адениловой к-той (I) или ее Na-солью. В случае взаимодействия свободной I с кислотной солью компонента прибавляют NaOH. Р-цию проводят в водн. р-рах, суспензии, преимущественно при нагревании, а продукт выделяют выпариванием или осаждением органич. р-рителем. Реагирующие в-ва берут преимущественно в стехиометрич. отношениях. Описаны: диникотинамид-аденилат, тиамин-аденилат, пиридоксин-аденилат, моно- и диаденилат рибофлавина, холин-аденилат. Применяют как мышечную I, так и из дрожжей. О. М.

55928 П. Способ выделения витамина B_{12}. Шейфер, Холланд (Process for recovering vitamin B_{12}. Shafer Henry M., Holland Arnold J.) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2702263, 15.02.55

Водный р-р, содержащий материал, обладающий активностью витамина B_{12}, обрабатывают нейтр. пористой обесцвечивающей неионообменной смолой, содержащей полярные заместители (окси- или аминогруппы). Таким образом, абсорбируют упомянутый материал на обесцвечивающей смоле и обработкой ее водн. р-ром смешивающегося с водой органич. р-рителя (кетона, спирта или сложного эфира) вымывают материал с активностью витамина B_{12}. В. У.

55929 П. Способ получения витамина B_{12a}. Кача, Вольф, Фолькерс (Procédé de préparation de la vitamine B_{12a} et vitamine ainsi préparée. Kacza Edward A., Wolf Donald E., Folkers Karl) [Merck and Co., Inc.]. Франц. пат. 1053763, 4.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2029 (нем.)]

Гидрируют витамин B_{12} в водн. или метанольном, содержащем HCl и H_2O, р-ре при нормальных т-ре и давлении в присутствии катализатора (Pt_2O, Pd_2O, скелетный Ni) с последующим осаждением ацетоном. Красные иглы. Показатели преломления: $\alpha = 1{,}580 \pm 0{,}002$, $\beta = 1{,}640 \pm 0{,}002$, $\gamma = 1{,}656 \pm 0{,}002$. Кристаллы ромбической системы. Витамин B_{12a} служит для лечения злокачественной анемии. О. М.

55930 П. Усовершенствования в способе получения кобаламинов. Мак-Кормик, Маллер (Perfectionements à la préparation des cobalamines. McCormick Jerry R. D., Muller Siegfried A.) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1060833, 6.04.54 [Prod. Pharmac., 1954, **9**, № 10, 577 (франц.)]

Для выделения кобаламинов, обладающих физиологической активностью витамина B_{12}, из их водн. р-ров смешивают последние с галоидофенолом, нерастворимым в воде. Отделяют водн. фазу от галоидофенольной и выделяют кобаламины из этой последней фазы. Л. М.

55931 П. Биоцитин, метод его производства и промежуточные соединения. Вулф, Фолкерс (Biocytin and process of manufacture and intermediates. Wolf Donald E., Folkers Karl) (Merck & Co., Inc.). Пат. США 2710298 7.06 55

ε-N-карбобензокси-L-лизин, реагируя с HCOOH в присутствии $(CH_3CO)_2O$, дает ε-N-карбобензокси-α-N-формил-L-лизин, при гидрировании которого образуется α-N-формил-L-лизин. При конденсации последнего с галоидангидридом биотина при т-ре ⩽20° образуется ε-N-(D-биотинил)-α-N-формил-L-лизин, гидролизом которого разб. неорганич. к-той, не содержащей O, получают ε-N-(D-биотинил)-L-лизин. И. Ш.

55932 П. Алкилфосфаты рибофлавина и способ их получения (Alkyl riboflavin phosphates and process for the manufacture thereof) [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 690463, 22.04.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 463 (англ.)]

Алкилфосфаты рибофлавина (**I**) получают взаимодействием **I** с C_{1-5}-алкилхлорофосфитами, приготовленными действием $POCl_3$ на 1—2 моля соответствующего алкоголя. Гидролиз водн. HCl приводит к фосфату **I**. Так, к 36,6 *г* $POCl_3$ постепенно прибавляют 16,2 *мл* CH_3OH при перемешивании при 20° и после того, как выделение HCl прекратится, выдерживают 16 час., затем прибавляют 3,76 *г* **I** и после 5 час. перемешивания при 20° выливают в 500 *мл* безводн. эфира. Желтый осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в вакууме, после чего растворяют в смеси 36 *г* диоксана с 4 *мл* H_2O. Мометилфосфат **I** отделяется, его отфильтровывают, промывают диоксаном, эфиром и высушивают; затем растворяют в 5 *г* конц. HCl-к-те и прибавляют 30 *мл* H_2O. Монофосфорный эфир **I** отделяется в виде сиропа, который кристаллизуется при размешивании; его отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают. О. М.

55933 П. Способ получения фосфата рибофлавина. Моррисон, Атертон (Process for the manufacture of riboflavin phosphate. Morrison A. L., Atherton F. R.) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 687980, 25.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4598 (англ.)]

Смесь 3,76 *г* сухого рибофлавина, 120 *г* фенола и 40 *мл* $CHCl_3$ нагревают с перемешиванием, прозрачный р-р охлаждают до 20°, обрабатывают 5 *г* P_2O_5, перемешивают 5 час. при 20°, прозрачный красный р-р выливают в 500 *мл* сухого эфира, смесь оставляют в рефрижераторе на 16 час. Желтый осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром, немедленно высушивают в вакууме над P_2O_5, растворяют в 10 *мл* конц. HCl к-ты, выдерживают 2 час. при 20°, прибавляют 30 *мл* H_2O и смесь оставляют в рефрижераторе на 16 час. Осадок отфильтровывают, промывают 3 н. HCl к-той и ацетоном, высушивают в вакууме над P_2O_5. Выход 3,1 *г* (68%) монофосфата рибофлавина. Возможна дальнейшая очистка через диэтаноламинную моносоль. О. М.

55934 П. Способ получения фосфорного эфира лактофлавина (Verfahren zur Herstellung von Lactoflavin-phosphorsäureester) [F. Hoffmann-La Roche and Co. A.-G.]. Швейц. пат. 297192, 17.05.54 [Chimia, 1954, **8**, № 7, 185 (нем.)]

Растворенный в феноле лактофлавин вводят в р-цию с P_2O_5 при т-ре < 100°. О. М.

55935 П. Способ синтеза каротиноидных полиенов. Робсон, Коли (Procédé de synthèse de polyènes caroténoides. Robeson Charles D., Cawley John D.) [Eastman Kodak Co]. Франц. пат. 1055850, 22.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1172 (франц.)]

β-Ионилиденацетальдегид конденсируют с эфиром β-метилглутаконовой к-ты в присутствии щел. катализатора конденсации и α, γ-дикарбоксилированный продукт р-ции декарбоксилируют в соответствующее α-монокарбоксисоединение, которое восстанавливают в витамин А (спирт). Я. К.

55936 П. Способ получения поликарбоновой кислоты формулы $C_{20}H_{28}O_2$. Инхоффен, Дорп, Аренс (Verfahren zur Herstellung einer Polycarbonsäure der Fromel $C_{20}H_{28}O_2$. Inhoffen Hans-Herloff, Dorp David Adriaan, van, Arens Josef Ferdinand) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 8497, 25.10.54

Обработкой ненасыщ. кетона (**Iа**) (полученного взаимодействием Li-метилиодида с ионолиденкротоновой к-той нагреванием в эфире в среде N_2 и последующим разложением полученного соединения Гриньяра лед. водой) галоидуксусным эфиром по Реформатскому и омылением полученной смеси эфиров получают полиенкарбоновую к-ту (**Iб**) $(CH_3)_2C(CH_2)_3C(CH_3)=C-CH=CH-$ $-C(CH_3)=CH-CH=CH-C(CH_3)=R$ **Iа**, R=O; **Iб**, R= =CH—COOH, применяемую для лечения А-авитаминозов; р-цию Реформатского можно проводить также в атмосфере инертного газа, напр., N_2. Смесь из 5,2 *г* **Iа**, 3,4 *г* бромуксусного эфира, 1,5 *г* Zn-стружки и 25 *мл* сухого C_6H_6 (без тиофена) кипятят 1 час в атмосфере N_2, охлаждают, подкисляют 2 н. CH_3COOH, отделяют бзл. слой, промывают $NaHCO_3$ и водой, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют; остаток фракционируют при 10^{-2} *мм* и выделяют 2,6 *г* фракции, кипящей при 155—163°. Эту фракцию омыляют кипячением 6 час. со спирт. KOH, разбавляют водой и извлекают эфиром. Щел. р-р подкисляют 2 н. HCl и извлекают эфиром; остаток после удаления эфира обрабатыв. небольшим кол-вом $(CH_3)_2CO$ и выделяют **Iб**, т. пл. 161—169°. В. У.

55937 П. Приготовление птеридинов. Сигер (Preparation of pteridines. Seeger Doris R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 496085, 15.09.53

Метод приготовления соединений общей ф-лы (**I**) конденсацией смеси соединений ф-лы (**II**) и ф-лы (**III**) с дигалоидпропионовым альдегидом, тригалоидацетоном или их алкильными производными. R и R^1 — OH, NH_2, алкиламино-или диалкиламиногруппы; R^2 — OH или N-радикал аминокислоты; R^3 и R^4 — H или алкил и X — галоид (один или несколько). В частности, указано соединение, где R — NH_2, R^1 — OH, R^2 — остаток глутаминовой к-ты, причем группа R^2 — CO находится в положении 4 бенз. ядра; R^3 и R^4 — H, X — два атома Br, находящихся в положении 2 и 6 бенз. ядра. Н. П.

55938 П. Способ получения нового соединения с действием витамина K_1 (Verfahren zur Herstellung einer neuen Verbindung mit Vitamin K_1-Wirkung) [F. Hoffmann-La Roche and Co. A.-G.]. Швейц. пат. 295537, 1.03.54 [Chimia, 1954, **8**, № 7, 185 (нем.)]

Соединения с действием витамина K_1 получают, исходя из изофитола (вместо фитола в природном витамине K_1). О. М.

55939 П. Сухой витаминный продукт, полученный путем сушки распылением (Produit vitaminé sec se prêtant au saupoudrage obtenu par un sechage par pulvérisation et son procédé de preparation) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1056114, 24.02.54 [Chemie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1184 (франц.)]

В водн. жидкости, содержащей углеводы и белки (в том числе желатину), диспергируют масло, содержащее жирорастворимые витамины, или смесь этих витаминов, после чего жидкость распыляют горячими газами или смесью газов, которые быстро высушивают образовавшиеся капельки и превращают их в твердые частички. И. Г.

55940 П. Производные циклопентанофенантрена и способ их получения (Cyclopentanophenanthrene derivatives and process for producing same) [Syntex Soc. An.]. Англ. пат. 686135, 21.01.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4215 (нем.)]

2-Галоидоаллопрегнан-17α-ол-3,20-дион ф-лы **I** (X—Cl или Br) получают окислением аллопрегнан-3β-17α-диол-20-она 2 молями амида общей ф-лы RCONHX (R — арил или алкил, X — Cl, Br), напр., бромтолуолсульфамида, бромфталимида, бромсукцинимида, хлорсукцинимида. Так, аллопрегнан-3β-17α-диол-3,20-дион дает в *трет*-бутаноле с N бромацетамидом 2-бромаллопрегнан-17α-ол-3,20-дион, т. пл. 188—191°. Лекарственные в-ва и промежуточные продукты. О. М.

55941 П. Производство замещенных циклопентанопергидрофенантренов (Production of cyclopentanoperhydrophenantherene derivatives) [Syntex Soc. Anon]. Англ. пат. 712058, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i 253 (англ.)]

Сложные эфиры аллопрегнен-1-17α, 21-диол-3,11,20-триона и низших алифатич. к-т получают при гидрировании сложных эфиров прегнен-4-17α,21-диол-3,11,20-триона и низш. алифатич. к-т, выделении промежуточного сложного эфира аллопрегнандиол-17α,21-триона-3,11,20 путем кристаллизации реакционной смеси, превращении его в соответствующее 2-бромпроизводное и дегидробромировании последнего кипящим коллидином. Гидрирование ($Pd/BaSO_4$) прегнен-1-17α,21-диол-3,11,20-трионацетата-21 в этилацетате и кристаллизация из него приводит к соответствующему аллопрегнану, т. пл. 227—229°, [α] D + 75,0 (в ацетоне), который при действии Br_2 в CH_3COOH превращается в 2-бромаллопрегнан-производное, т. пл. 195—197° (с разл.). Последнее при действии кипящего коллидина образует аллопрегнен-1-17α,21-диол-3,11,20-трион-ацетат-21, т. пл. 229—233°, [α] D = 128,4° (в ацетоне). Л. Г.

55942 П. $\Delta^{5(10)}$-Эстраен-3,17-диол и его эфиры. Найстед ($\Delta^{5(10)}$-Estraene-3,17-diol and esters thereof. Nysted Leonard N.) [C. D. Searle and Co.]. Пат. США 2705721, 5.04.55

Патентуется 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16,17-тетрадекагидро-15H-циклопента-(а)-фенантрен-3, 17-диол и эфиры его с карбоновыми к-тами, содержащими менее 9 атомов С. Ю. В.

55943 П. Способ получения сложного эфира (Verfahren zur Herstellung eines neuan esters) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 293297, 1.12.53 [Chimia, 1954, **8**, № 1, 22 (нем.)]

Триметилацетат дезоксикортикостерона обладает более продолжительным действием, чем ацетат и более глубокой проницаемостью, чем бензоат. В. У.

55944 П. Способ получения $\Delta^{5,7}$-эфиров стероидсапогенинов с оксигруппой в положении 3 и боковой спирокетальной цепью в положениях 16 и 17. Розенкранц, Ромо (Verfahren zur Herstellung von $\Delta^{5,7}$-Estern von Steroidsapogeninen mit einer 3-oxygruppe und einer Spiroketalseitenkette in 16, 17-Stellung. Rosenkranz George, Romo Jesus) [Syntex Soc. An.]. Пат. ФРГ 882548, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 3990—3991 (нем.)]

Эфиры стероидсапогенина бромируют N-бромсукцинимидом в инертном р-рителе при искусств. облучении. Образующийся эфир 7-бромсапогенина дегидробромируют с помощью третичного амина, дегидросапогенин омыляют в 3-оксисапогенин и этерифицируют другой карбоновой к-той. Действием бромсукцинимида на диосгенинацетат в CCl_4 при облучении получают 7-бромдиосгенинацетат, т. пл. 165—167°; $[\alpha]^{20}$ D — 303° (хлф.), последний нагреванием с коллидином в ксилоле превращают в Δ^7 дегидродиосген инацетат, иглы, т. пл. 195,5—198°; $[\alpha]^{20}D$ —127° (хлф.), из которого при нагревании с 1%-ным спирт. р-ром KOH образуется Δ^7-дегидродиосгенин, т. пл. 180—184°, $[\alpha]^{20}D$ — 160° (хлф.), превращаемый действием бензоилхлорида в присутствии пиридина в Δ^7-дегидродиосгенинбензоат, т. пл. 206—209°, $[\alpha]^{20}D$—91° (хлф.), или с *n*-нитробензоилхлоридом Δ^7-дегидродиосгенин-*n*-нитробензоат, т. пл. 223° $[\alpha]^{20}D$ — 93,5° (хлф.), или с 3,5-динитробензоилхлоридом Δ^7-дегидродиосгенин-3,5-динитробензоат, т. пл. 223—225°; $[\alpha]^{20}D$ 89,6° (хлф.). Облучением получают в-ва строения **I, II** и **III**, обладающие противорахитным действием. В качестве исходных материалов получены также ацетаты ямогенина, юккагенина, ботогенина, каммогенина или пенногенина. В-ва являются промежуточными продуктами для синтеза гормонов. Ю. В.

55945 П. Получение продуктов, имеющих активность, подобную кортизону (Preparation of products having a cortisonelike activity) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 713651, 18.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3482 (англ.)]

На воднометанольный р-р глицирризина, полученного подкислением водн. экстракта лакричного корня и обработанного аммиаком, действуют катионитом, промывают водн. CH_3OH и вымывают 50%-ным водн. CH_3OH, содержащим 1,7% NH_3. И. Г.

55946 П. Производство сернокислых эфиров декстрана. Джеймс, Рикketс (Manufacture of sulphuric esters of dextran. James A. E., Ricketts C. R.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 715821, 22.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3481 (англ.)]

Для получения антикоагулянтов для крови или плазмы 10%-ный р-р неочищ. декстрана подвергают частичному гидролизу, нейтрализуют р-р CaO, фильтруют и осаждают продукт гидролиза ацетоном. Последний сульфируют путем добавления к смеси SO_3HCl и безводн. пиридина. Соль сернокислого эфира декстрана (I) с пиридином осаждают ацетоном, растворяют в воде и добавлением NaOH до pH 8 переводят в Na-соль **I**, которую (р-р) очищают пропусканием последовательно через катионо- и анионообменивающие смолы, после чего р-р с помощью NaOH нейтрализуют до pH 7,4, разбавляют до 136,5 *л* и фракционно осаж-

дают I порциями ацетона в 55,3, 5,7, 94 и 100 *л*, причем отделяют после добавления ацетона каждую фракцию. Фракции 3, 4 и 5 содержат I (59,6% от первоначального), свободный от токсичных в-в и с антикоагулирующей активностью в 12 междунар. ед. на 1 *мг*. И. Г.

55947 П. **Способ выделения и очистки пенициллина** G (Process for isolation and purification of penicillin G) [Nippon Kayaku Co., Ltd]. Англ. пат. 715902, 22.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3480 (англ.)]

Приготовляют пенициллиновую соль 2-аминопиримидина или его производных с большим содержанием пенициллина G из неочищ. р-ров пенициллиновых к-т. Так, 200 *мл* водн. р-ра Na-пенициллина, содержащего (в %): пенициллина G 88, пенициллина F 3, дигидропенициллина F и пенициллина K по 4,5, охлаждают льдом и прибавляют по каплям 68 *мл* 1,05 н. р-ра хлоргидрата 4-метил-6-метокси-2-аминопиримидина (I). Через 16 час. выделяют 35,4 *г* (92,2%) I соли пенициллина, т. пл. 137—138°. Она содержит (в %): 94 пенициллина G; 1,5 пенициллина F; 1,5 дигидропенициллина F; 3 пенициллина K. Полученные соли затем переводят в K-соль обработкой H_3PO_4 и водн. KOH в бутилацетате. I регенерируют, нейтрализуя H_3PO_4 до pH 9—10. Получены также соли пенициллина с 2-амино-4-метилпиримидином, т. пл. 97—98° (разл.), и 2-амино-4,6-диметоксипиримидином, т. пл. 129—130° (разл.). О. М.

55948 П. **Производные пенициллина** (Penicillin products) [Eli Lilly and Co.]. Австрал. пат. 160467, 27.01.55

Проводят ферментацию в культуральной среде, содержащей питательные в-ва и монозамещ. уксусную к-ту или ее структурный эквивалент в качестве материала необходимого для метаболизма грибком продуктов брожения в пенициллин общей ф-лы R — $C_{10}H_{13}N_2O_4S$ (в ф-ле показана структура, легко дающая при обработке к-той R-замещ. пенилловую к-ту, а при обработке щелочами — R-замещ. пенициллоую к-ту; R — алкил, отличный от бутен-1-ила, бутен-2-ила или *н*-бутила, а карбоциклич. остаток отличается от фенила, *n*-оксифенила или гетероциклич. остатка). Описаны также процесс и культуральная среда, в которой он проводится. В. У.

55949 П. **Соль пенициллина G с акридиновым основанием** (Salt of penicillin G with an acridine base) [Farbwerke Hoechst A.-G vorm Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 716831, 13.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3481 (англ.)]

Na-пенициллин G (3,6 *г*) в 20 *мл* H_2O смешивают с 3,4 *г* лактата 2-этокси-6,9-диаминоакридина (риванола) в 120 *мл* H_2O и охлаждают льдом. Пенициллиновая соль выделяется в виде масла, которое скоро затвердевает. После фильтрования и промывки водой получают 5,7 *г* желтого порошка, т. пл. 101—103° (разл.). Продукт имеет более сильное бактерицидное действие, чем 9-аминоакридиновая соль пенициллина G. О. М.

55950 П. **Способ получения висмутовой соли пенициллина. Янсен, Мюктер** (Verfahren zur Herstellung eines Wismutsalzes des Penicillins. Jansen Erich, Mückter Heinrich) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 910167, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9347 (нем.)]

Пенициллин вводят в р-цию с $Bi(OH)_3$ или с водорастворимой солью Bi при пониженной т-ре и pH 6—6,2. М. К.

55951 П. **Способ получения материала с активностью пенициллиназы. Гербер** (Verfahren zur Herstellung von Stoffen mit der Wirkung der Penicillinase. Gerber Louis P.) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 909085, 12.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1799 (нем.)]

Предложен способ получения препарата с активностью пенициллиназы (I), основанный на том, что конц. водн. р-р I, очищ. диализом, при pH ~ 4,5 осаждают в водн. р-ре таннином или лигнином; образовавшийся I — танниновый или I — лигниновый комплекс отделяют и прибавляют к нему в водн. р-ре при pH ~ 7,5 гидрофильную камедь, напр., гуммиарабик. Л. М.

55952 П. **Дигидрострептомициновая соль из стрептомициновой. Кубота** (Dihydrostreptomycin salt from streptomycin salt. Kubota Bennosuke) [Scientific Research Institute, Ltd]. Япон. пат. 2966, 29.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4949 (англ.)]

Восстанавливают в течение 24 час. при 10—15° 1 *г* сульфата стрептомицина в р-ре 0,5 *г* $SnCl_2$ в 15 *мл* H_2O, установленного HCl-к-той на pH 2. Восстановление может быть осуществлено также при помощи $FeSO_4$, Zn, Sn, Al, Mg, взятых в отдельности или в смеси. О. М.

55953 П. **Выделение хлортетрациклина. Пайдакс, Старберд** (Recovery of chlortetracycline. Pidacks Charles, Starbird Edward E.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2655535, 13.10.53

Хлортетрациклин (I) экстрагируют из кислых водн. р-ров летучим, не смешивающимся с р-рами неорганич. солей р-рителем в присутствии растворимых в воде неорганич. солей. Р-ритель (низшие алифатич. спирты, бензиловый спирт, ацетон и низшие алкиловые эфиры низших жирных к-т) применяют в кол-ве, достаточном для полного извлечения I, и выделяют I из экстракта. В качестве солей применяют галогениды и сульфаты щел. или щел.-зем. металлов, аммония и низших алкиламинов. М. М.

55954 П. **Террамицин** (Terramycin) [Lilly and Co.]. Англ. пат. 713795, 18.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 2963 (нем.)]

Террамицин получают ферментацией в питательной среде при помощи *Streptomyces platensis* вместо *Str. rimosus*, по англ. пат. 684417. Даны описание морфологии, выделения, выращивания культуры и состав питательной среды. О. М.

55955 П. **Новый антибиотик и способ его получения из культуральной жидкости террамицина (окситетрациклина). Дейвиссон, Таннер, Финли, Кейн** (Antibiotic and process of obtaining same from oxytetracycline fermentation broth. Davisson J. W., Tanner F. W., Jr, Finlay A. C., Kane J. H.) [Pfizer C. and Co., Inc.]. Англ. пат. 718021, 10.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3482 (англ.)]

Патентуется способ получения противогрибкового средства «Р. А. 85» (I) из культуральной жидкости при получении террамицина (II). Из щел. бутанольного экстракта профильтрованной культуральной жидкости удаляют II в виде конц. водн. р-ра экстракцией разб. минер. к-той. Обедненную бутанольную вытяжку (1 *л*) экстрагируют 5 объемами петр. эфира (т. кип. 30—50°). После кратковременного стояния отделяют водн. слой, содержащий I; смесь р-рителей промывают двумя малыми порциями воды. Объединенные водн. слои подвергают лиофильной сушке до получения I в виде коричневого порошка. По другому методу II выделяют из культуральной жидкости в виде комплексной металлич. соли и фильтруют жидкость; содержащийся в фильтрате I адсорбируют активированным C, вымывают 85%-ным бутанолом, затем гексаном. Водн. слой замораживают и сушат, как указано выше. И. Г.

55956 П. **Неомицин А, его кислотные соли и способы их получения. Пек** (Neomycin A and acid salts thereof and to procedures for preparing the same. Peck Robert L.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 504318, 13.07.54

Сырой концентрат соли неомицина (I) с минер. к-той обрабатывают в водн. р-ре пикриновой к-той, отделяют смолообразный осадок пикрата I и вводят его в р-цию с минер. к-той для образования соли I с последней. Полученную соль пропускают через хроматографич. колонку с адсорбентом, элюируют смешанным водно-органич. р-рителем, в котором содержание органич. р-рителя постепенно уменьшается от 95% до 50%. При этом происходит разделение более растворимой в данном р-рителе фракции, состоящей преимущественно из минер. соли I A, от фракции солей I B и I C, более растворимых в воде. Из первой фракции выделяют минер. соль I A и обрабатывают ее солью щел. металла арилазосульфоновой к-ты, причем образуется кристаллич. осадок соли I A с этой к-той. Полученную соль перекристаллизовывают из водн. метанола и затем обработкой ее минер. к-той (в частности, H_2SO_4) переводят в соль IA с этой последней. А. Б.

55957 П. Новое антибиотическое вещество. Судзуки, Нагава (A new antibiotic substance. Suzuki Minoru, Nagawe Katatoshi) [Sankyo Co.]. Япон. пат. 3675, 3.08.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 4021 (англ.)]

DL-*n*-$NCC_6H_4CH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$ (0,5 *г*) в 10 *мл* CH_3OH кипятят 1 час с 1 *г* $Cl_2CHCO_2CH_3$, CH_3OH удаляют, остаток нагревают с 20 *мл* петр. эфира, р-ритель удаляют; остаток перекристаллизовывают из $(CH_2Cl)_2$. Получают DL-$NCC_6H_4CH(OH)CH(NHCOCHCl_2)CH_2OH$, т. пл. 125—128°. Л. М.

55958 П. Способ размешивания и гомогенизации без вспенивания и аппаратура для него (в производстве антибиотиков). Паладино (Foamless stirring and/or homogenizing process and apparatus therefor. Paladino Salvatore) [Fondazione Emanuele Paternò]. Пат. США 2703304, 1.03.56

Способ перемешивания и тесного смешения жидкости или газа с жидкостью без образования пены заключается в создании в основной жидкости водоворота с направленным вниз конусом путем вертикального вращения. Вторую жидкость или газ быстро с перерывами вводят в указанный водоворот в точке, ближайшей к стенке аппарата. Указано применение в качестве основной жидкости — питательной среды для произ-ва антибиотич. в-в, а в качестве вводимого газа—стерильного воздуха. В конце процесса образования антибиотич. в-в получают мицелий в листообразном состоянии с образованием спор, позволяющий проводить процесс получения антибиотич. в-в путем непрерывного процесса. Приведена схема аппарата. В. У.

55959 П. 1-фенил-2-амино-1,3-диоксипропан и его производные (1-Phenol-2-amino-1 : 3-dihydroxypropane or derivatives)[Chinoin Gyogyszer-es Vegyeszeti Termekek Gyara Rt. Dr. Kereszty es Dr. Wolf]. Австрал. пат. 155958, 15.04.54

Указанные производные, содержащие нитрогруппу в фенильном остатке, получают восстановлением COOR″-группы в соединении общей ф-лы $RC_6H_4 — CH(OR')-CH(NH_2) — COOR''$ (R — H или NO_2; R′ —алкил; R″ — H или алкил) при помощи $LiAlH_4$ или $LiBH_4$ до CH_2OH-группы, после чего отщепляют R′ путем гидролиза. В. У.

55960 П. Получение замещенных аминопропандиолов (Preparation of a substituted amidopropane diol) [Parke, Davis & Co.]. Англ. пат. 708703, 5.05.54 [J.Appl. Chem., 1954, **4**, № 9, ii 392 (англ.)]

2- Дихлорацетиламино -1 - *n* - нитрофенилпропан - 1,3-диол (I) получают конденсацией *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ (II) с дихлорацетиламинацетальдегидом в присутствии щел. конденсирующих агентов с превращением в соответствующий альдоль, в котором известными методами восстанавливают группу —CHO в —CH_2OH, с сохранением NO_2-группы. Напр., 2-дихлорацетиламино-3-окси-*n*-нитропропаналь-1 (III) получают, конденсируя I и II в течение 2 час., в темноте, в эфирном р-ре в присутствии триэтиламина, при 20°; полученный III (т. пл. 135—140°) восстанавливают при помощи $KBrH_4$ в CH_3OH в смесь (1 : 2, т. пл. 140°) (±) трео- и (±) эритро-1. А. Б.

55961 П. Способ получения 1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3. Keресть, Вольф (Process for the preparation of 1-(p-nitrophenyl)-2-aminopropan-1 : 3-diol. Kereszty, Wolf) [Chinoin Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara R. T.]. Англ. пат. 701127, 16.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 444—445 (англ.)]

1-фенил-2-аминопропан-1,3-диол обрабатывают соединением общей ф-лы RCOR′ (R — алкил, арил или циклоалкил, R′ — H, алкил, арил или циклоалкил), в частности *n*-$NO_2C_6H_4CHO$, полученный оксазолидин обрабатывают ангидридом или хлорангидридом карбоновой к-ты в присутствии третичного органич. основания (C_5H_5N) и образовавшийся эфир нитруют (напр., смесью 100%-ной HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ при ~ 0°) и гидролизуют разб. (5—10%-ной) водн. HCl. Так, 6 ч. DL-трео-1-фенил-2-аминопропан-1,3-диол нагревают 40 мин. при 120—130°/70 *мм* с 5,4 ч. *n*-NO_2-C_6H_4CHO с удалением образующейся воды; полученное масло растворяют в 16 ч. горячего C_2H_5OH, охлаждают и выпавший твердый осадок перекристаллизовывают из абс. C_2H_5OH. 1 *г* полученного 2-*n*-нитрофенил-4-(оксифенилметил)-оксазолидина (т. пл. 156—157°) обрабатывают в 7 *мл* C_5H_5N при охлаждении 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выдерживают смесь 15 мин. при 20°, выливают на лед, выделившееся масло экстрагируют этилацетатом, промытый экстракт высушивают над $MgSO_4$, отгоняют этилацетат, остаток обрабатывают эфиром до образования кристаллич. масс, отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. C_2H_5OH. 1 *г* полученного 2-(*n*-нитрофенил)-4-(ацетоксифенилметил)-оксазолидина (т. кип. 161—162°) растворяют при т-ре от —5° до 0° в смеси из 5 *мл* HNO_3 и 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выдерживают р-р 10 мин. при 0°—10° и выливают при 0° в содержащую $NaHCO_3$ воду. Осадок промывают, высушивают, растворяют в 2,5 *мл* этилацетата и после фильтрования обрабатывают 25 *мл* абс. C_2H_5OH. Выделившийся 2-(*n*-нитрофенил)-4-[ацетокси-(*n*-нитрофенил) метил]-оксазолидин, т. пл. 133—135° (из 40 ч. сп.), кипятят 3,5 часа с 50 ч. 8%-ной водн. HCl, что дает DL-трео-1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиол-1,3 (2,3-ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 221—222°), который может быть экстрагирован из прозрачного кислого р-ра этилацетата и очищен перекристаллизацией из воды. Я. К.

55962 П. Способ получения *эритро*- и *трео*-форм 2-дихлорацетиламино-1-*n*-нитрофенил-3-хлорпропанола-1. Джейкоб, Гайо, Роберт, Роберт (Förfarande för framstallning av erytrooch treoformerrna av 2-dikloracetamido-1-p-nitrofenyl-3-klorpropan-1-ol. Jacob R. M., Gailliot P., Robert J., Robert J. G.) [Parke, Davis & Co.]. Швед. пат. 145292, 18.05.54

Эритро- и *трео*-форму 2-дихлорметил-4-*n*-нитрофенилоксиметил-Δ^2-оксазолина вводят в р-цию с HCl в безводн. среде. Б. Ф.

55963 П. Циклические сульфиты и карбонаты 1-*n*-нитрофенил -2-галоидацетиламинопропан -1,3- диола и способ их получения (Cyclic sulphites and carbonates of 1-p-nitropheyl-2-haloacetamidopropane-1,3-diols and process for the production of same) [Parke, Davis & Co.]. Англ. пат. 705078, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii250 (англ.)]

Циклические сульфиты общей ф-лы (I): *n*-$NO_2C_6H_4$-CHCH(NHR) — CH_2OXO, где X — SO, R — галоидиро-

ванный ацетил, получают в (DL) ψ или (L) — ψ формах р-цией (DL)- или (L)-2-галоидацетиламино-1-*п*-нитрофенилпропан-1,3-диола с тионилгалогенидом в избытке галогенида как р-рителя при 50° в отсутствие влаги и добавлением инертного р-рителя в реакционную смесь для осаждения полученного циклич. соединения. Соответствующий циклич. карбонат ф-лы **I** (X — CO) образуется с применением $CaCl_2$ при $< 20°$ в инертном р-рителе в отсутствие влаги или в совершенно безводн. третичном органич. амине. Добавляют порциями (L)-ψ-2-дихлорацетиламино-1-*п*-нитрофенилпропан-1,3-диол к $SOCl_2$ при 30—33°, охлаждают и добавлением избытка осаждают соответствующий циклич. сульфит. Были получены следующие соединения (при перечислении в-в 1 означает циклич. сульфит-1-*п*-нитрофенилпропан-1,3-диола): DL-ψ-2-дихлорацетиламино-1, т. пл. 175—176°; DL-ψ- и (L)-ψ-дибромацетиламино-1; DL-ψ- и (L)-ψ-дифторацетиламино-1; (DL)-ψ- и (L)-ψ-хлорацетиламино-1; (L)-ψ- и (DL)-ψ-фторацетиламино-1; (L)-ψ-2-иодацетиламино-1 и (DL)-ψ-2-фторхлорацетиламино-1, а также циклич. карбонат (L)- и DL-ψ-2дихлорацетиламино-1-*п*-нитрофенил-1,3-диола. А. Б.

55964 П. **Приспособление для экстрагирования лекарственных растений. Ребс** (Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion von Arzneipflanzen. Rebs Emil). Пат. ФРГ 920325, 20.11.54 [Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 2, 69 (нем.)]

Установка для экстрагирования состоит из множества параллельно или последовательно монтированных экстракционных трубок, в которые снизу подводится экстрагирующая жидкость. Отстойник монтирован в общем агрегате и имеет множество сливов, расположенных на разной высоте; в отстойнике экстракт осветляется и поступает в сборник для осветленного экстракта; установка имеет аппарат с фильтровальными свечами и сборник для разлива готового продукта. Все части объединены в одном агрегате; в ряде агрегатов, собранных в виде башни, отдельные части сообщаются с газоволюметрич. приспособлением для выравнивания. Готовый продукт сливается в сборник для хранения или в сосуды для отправки непосредственно из экстракционной башни; во время всего рабочего процесса не требуется никакого промежуточного транспорта внутри произ-ва. Описанное приспособление пригодно для приготовления как малых (до 100 *л*), так и больших кол-в экстрактов. Ю. В.

55965 П. **Экстракция сантонина из содержащих его растений. Морисита** (Extraction of santonin from santonin-containing plants. Morishita Hiromu) [Nippon New Drug Co.]. Япон. пат. 2448, 4.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2037 (англ.)]

Измельченное растение *Artemisia maritima* (20 *кг*) экстрагируют C_6H_6, экстракт концентрируют до объема 2 *л*, бензольный слой обрабатывают 2 раза по 100 *г* CaO в 4 *л* воды, водн. слой подкисляют, осадок промывают 1%-ным р-ром $NaHCO_3$ и перекристаллизовывают из CH_3OH. Выход сантонина 112 *г*, т. пл. 172°. И. Г.

55966 П. **Выделение из** *Digenea simplex* **кислой кристаллической составной части. Накадзима, Окуяма** (Separation of acidic crystalline constituent from Digenea simplex. Nakajima Shotaro, Okuyama Genichi) [Taisho Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 2447, 5.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2037 (англ.)]

Водный экстракт из *Digenea* концентрируют, затем экстрагируют CH_3OH или C_2H_5OH, спирт удаляют и остаток экстрагируют этилацетатом. Получают кристаллич. в-во кислого характера. И. Г.

55967 П. **Выделение лекарственных веществ из змей. Ватару** (Separation of medicinal agents from snakes. Wataru Shigeru). Япон. пат. 297, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13174 (англ.)]

Высушенных при 80° змей подвергают экстракции CH_3OH, C_2H_5OH или ацетоном, удаляют р-ритель, осадок обрабатывают водн. суспензией $Ca_3(PO_4)_2$ и C и фильтруют. Фильтрат подщелачивают, отфильтровывают осадок, растворяют его в к-те, концентрируют и получают кристаллич. в-во с т. пл. 245°. Полученный продукт является стимулятором пищеварения. Ю. В.

55968 П. **Конфеты, содержащие хлорофилл. Граскин** (Confection containing chlorophyll. Gruskin Benjamin) [Rystan Co. Inc.]. Канад. пат. 505062, 10.08.54

В состав указанных конфет входит относительно трудно растворимое в-во, механически стимулирующее образование слюны в полости рта и постепенно освобождающее примешанное приятное на вкус, химически стимулирующее выделение слюны, легко растворимое в воде в-во, напр., сахар и 1% (и менее) растворимого в воде хлорофилла, равномерно распределенного по всей массе конфет и усваиваемого слизистыми оболочками пищеварительного тракта. Ю. В.

55969 П. **Средство для лечения алкоголизма. Якобсен, Хальд** (Anti-alcoholic agent. Jacobsen Erik S. A., Hald Jens) [Ayerst, McKenna & Harrison, Ltd]. Канад. пат. 502015, 4.05.54

Препарат состоит из тетраэтилтиурамдисульфида (**I**) и цианамида Ca (**II**), смешанных с твердым разбавителем, причем доза на прием содержит 50—1000 *мг* **I** и **II**; **II** сравнительно с **I** находится в 20—50%-ном избытке. Ю. В.

55970 П. **Обработка мясного экстракта (для инъекций) и получаемый продукт. Томпсон** (Treatment of meat extract and products. Thompson Marvin R.). Канад. пат. 489559, 13.01.53

Для понижения возбуждающего действия белкового экстракта для инъекции его обрабатывают небольшим кол-вом сульфата меди в течение 12—24 час., после чего осадок отделяют от р-ра. В. Г.

55971 П. **Диуретики. Форман** (Diuretic. Foreman Emmanuel L.) [Lakeside Lab., Inc.]. Канад. пат. 500929, 23.03.54

В качестве мочегонного средства патентуются тиортутные производные пропилмочевины общей ф-лы $H_2NCONHCH_2CH(OR)CH_2HgSCH(R')COOR''$, где R и R′ — H или алкил, содержащий 1—5 атомов C (напр., R — метил, R′ — H или R — метил, R′ — пропил), а R″ — H или щел. металл. Указанные в-ва вводят в препарат вместе с носителем. Ю. В.

55972 П. **Диуретики. Роуленд** (Diuretic. Rowland Ralph L.) [Lakeside Lab., Inc.]. Канад. пат. 500930, 23.03.54

Мочегонное средство состоит из носителя и соединений общей ф-лы $R'RNCONHCH_2C(R^3)(OR^4)CH_2HgR^5$, где R′ и R^2 — 2 алкила, 2 атома H, алкил и атом H, $CH_2(CH_2)_4N$—или $CH_2CH_2O(CH_2)_2N$; R^3 — H или алкил; R^4 — H или алкил; R^5 — галоид, гидроксил, ацетокси, остаток теофиллина, сукцинимида или фталимида, содержащие при N способные замещаться атомы H, остаток алкилтиола к-ты, атом S которого непосредственно связан с атомом Hg, и его соли щел. металлов, причем не менее одного и не более двух R′, R^2 и R^3 являются атомами H, если R^5 содержит атом S, присоединенный к этому Hg. Патентуются в качестве примеров соединения указанной выше ф-лы, где 1) R′ и R^2—H, R^3—H, R^4 — метил, а R^5 — Cl и 2) R′, R^2, R^3 и R^4 имеют то же значение, в примере 1, а R^5 — остаток теофиллина. Ю. В.

55973 П. **Противоглистный препарат. Сайто** (Anthelmintic. Saito Mitsuo), Япон. пат.

2849, 24.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4949 (англ.)]

Смесь 80 ч. C_6H_5CHO, 70 ч. казеина, 58 ч. воды 2,8 ч. поливинилового спирта размешивают при 45° и оставляют на 4 часа; выход 162 ч. А. Т.

55974 П. Таблетки, с покрытием для внутреннего приема. Клёйн (Enteric coated tablet. Kläui Heinrich) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2702264, 15.02.55

Таблетки для внутреннего приема содержат терапевтически активный материал, покрытый смесью, состоящей в основном из различных растворимых и не растворимых в воде синтетич. пленкообразующих полимеров (поливинилацетата, частично гидролизованного поливинилацетата, сополимера винилацетата с хлористым винилом, метиловых эфиров полиакриловой и полиметакриловой к-т) или содержащих кислотные группы синтетич. полимеров (полиакриловой или полиметакриловой кислот). В. У.

55975 П. Способ получения формованных фармацевтических или косметических препаратов. Штикдорн (Verfahren zur Herstellung geformter pharmazeutischer bzw. kosmetischer Zubereitungen. Stickdorn Kurt). Пат. ГДР 7958, 28.10.54

К эфирам, полученным из фталевой к-ты, ее гомологов, аналогов, продуктов гидрирования с высокомолекулярными алкоголями алифатич. ряда не менее, чем с 12 атомами С и не более, чем с 22 атомами С, прибавляют эфиры высокомолекулярных преимущественно ненасыщ. жирных к-т и высокомолекулярных полиалкиленоксидов или же полиалкоголей, содержащих не менее 1 свободной ОН-группы. Так, 150 ч. олеиновой к-ты из растительных масел или других природных материалов этерифицируют 450 ч. полиэтиленоксида (т. пл. 55—60°) при пропускании инертного газа и 160—220°, пока ИЧ не упадет до 15—30, и гидроксильное число будет равным 6—7. Полученный эфир (7 вес. ч.) сплавляют с 21,8 ч. высокомолекулярного ненасыщ. C_{16}—C_{22} алифатич. алкоголя и 60 ч. цетилового, тетрадецилового или октадецилового эфира фталевой к-ты. Полученная прозрачная расплавленная масса служит для приготовления суппозиториев. О. М.

55976 П. Препараты, содержащие терапевтические красители. Эфрейм (Preparations containing therapeutic dyestuffs. Ephraim H.). Англ. пат. 702970, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, ii 103—ii 104 (англ.)]

Терапевтические примочки и пасты для лечения некоторых кожных болезней содержат бесцветные порошкообразные пигменты (напр., ZnO, TiO_2) и смесь 2 или более терапевтически активных органич. красителей (напр., акридина, розанилина, фуксина, триазина, азокрасителей или хлоргидрата 4-сульфамидо-2',4'-диаминоазобензола). Смешивают красители, подобранные по их лечебному действию с бесцветными порошкообразными пигментами таким образом, чтобы окраска примочки или пасты, приложенной к коже, по цвету практически не отличалась от цвета кожи. Приведены смеси: из ZnO в водн. глицерине, содержащем гентиан фиолетовый, фуксин и акридин; из TiO_2 и бесцветного вазелина с акрифлавином, бриллиантовым зеленым и фуксином; из ZnO и бесцветного вазелина с хлоргидратом 4-сульфамидо-2',4'-диаминоазобензола, акрифлавином, гентиан фиолетовым и бриллиантовым зеленым. В. У.

55977 П. Вагинальный антисептик. Фудзита (Vaginal antiseptic. Fujita Usaburo) [Sankyo Co.]. Япон. пат. 2099, 19.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2038 (англ.)]

Раствор 5,2 *г* полиэтиленгликоля (мол. в. 4000) и 0,5 *г* поливинилбутираля в 600 *г* ацетона распыляют на 52 *г* гранулированной К-соли пенициллина G и высушивают. Продукт смешивают с 167 *г* *п*-$H_2NCONHC_6H_4AsO(OH)_2$. 8 *г* борной к-ты, 167 *г* глюкозы, 167 *г* винной к-ты, 272 *г* $NaHCO_3$ и 161,3 *г* талька. Смесь превращают в шарики. О. М.

См. также: Синтетич. соед. 54357, 54388, 54395, 54410, 54418, 54420—54422, 54456, 54467, 54482, 54488—54490, 54535, 54836, 54854, 54855, 54860—54863, 54995, 54997, 55691, 55766, 55791; 16089Бх, 16116Бх, 16898Бх, 16899Бх, 16901Бх, 16905Бх, 16906Бх, 16907Бх, 16909Бх, 16914Бх, 16918—16920Бх, 16926Бх, 16931Бх, 16932Бх, 16934—16936Бх, 16938Бх, 16941Бх, 16944Бх, 16947Бх, 16954Бх, 16955Бх, 16967Бх. Природн. в-ва 53484, 53920, 54564, 54573—54575, 54577, 54591, 54596, 54598, 54599, 54613, 54843, 55096, 56461, 56549, 56746; 16084Бх, 16094Бх, 16098Бх, 16107Бх, 16113Бх, 16160Бх, 16269Бх, 16273Бх, 16281Бх, 16283Бх, 16293—16295Бх, 16365Бх, 16367Бх, 16374Бх, 16413Бх, 16414Бх, 16417Бх, 16419Бх, 16422Бх, 16426Бх, 16450Бх, 19491Бх, 16915Бх, 16923Бх, 16940Бх, 16959Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

55978. Тиосульфат и фотография. Бютри (Thiosulfate et photographie. Butery Georges Bull. Union phisiciens, 1955, 49, № 422, 356—357 (франц.)

Состав растворимых комплексных солей серебра, образующихся при фиксировании фотографич. галоидосеребряных слоев, зависит от конц-ии тиосульфата и кол-ва AgBr. В общем виде образование растворимых серебряных комплексов можно представить ур-нием: $x\text{AgBr} + y\,\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_y]^{(2y-x)-} + y\text{Br}^- + 2x\text{Na}^+$. В нормальных условиях образуются комплексные ионы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. В истощенном фиксирующем р-ре может образоваться также AgS_2O_3Na или димер этого соединения, который плохо растворим в воде и является причиной желтоватой окраски слоев, фиксированных в истощенных фиксажах. При очень большом избытке AgBr (капля фиксажа на фотографич. слое) образуется Ag_2S, смешанное с AgS_2O_3Na или димером этой соли. Н. С.

55979. Заметки по обработке фотографических бумаг с проявлением. Кюизинье (Notes sur le traitement des papiers photographiques à l'image latente. Cuisinier A. H.), Photographe, 1955, **45**, № 853, 590—592; № 854, 620 (франц.)

Изложены сведения о характеристике позитивных бромосеребряных и хлоросеребряных эмульсий, об условиях правильного тоновоспроизведения, проявлении, фиксировании, промывании фотоотпечатков, художественной стороне воспроизведения на фотобумагах, технике печати и возникающих при печати затруднениях. К. М.

55980. Повышение прочности поверхностного слоя мокроколлодионных негативов. Спиридонова Е. Н., Сб. статей по картогр. 1955, № 8, 45—52

Дается анализ причин брака мокроколлодионных негативов и указываются пути их устранения. Описана структура проявленного слоя, являющегося многослойной системой, и особенности его слоев — нитроцеллюлозной основы с дисперсным серебром и пленки защитного водорастворимого лака. Причиной механич. повреждений является различие структуры и физ.-хим. свойств слоев. Механич. повреждения свойственны в основном поверхностному слою, который подвергается механич. воздействию при контактном копировании и колебаниям влагоемкости и т-ры, что приводит

к возникновению внутренних напряжений, к деформации и разрушению участков поверхностного слоя. Разрушение коллодионной основы происходит при длительном хранении вследствие распада нитроцеллюлозного волокна в результате хим. превращения при действии УФ-лучей. Предлагаются способы повышения прочности поверхностного слоя: 1) обливание негатива 5—6%-ным р-ром шеллака в C_2H_5OH после предварительного покрытия декстрином; 2) применение лака из гидролизованной желатины, глицерина и воды. Для лучшей сохраняемости ретуши предлагается готовить краску для ретуши на камеди сибирской лиственницы; приводится состав такой краски. Т. Т.

55981. **Воспроизведение мелких и крупных деталей светочувствительными слоями. Истомин Г. А.,** Успехи науч. фотографии, 1955, **4**, 17—22

Для характеристики свойств фотоматериалов в отношении воспроизведения деталей объекта применялись спец. тест-объекты, дающие возможность оценить разрешающую способность слоя и воспроизведение крупных деталей с различным контрастом (К) в широком интервале экспозиций (ИЭ). Показано, что прямолинейный участок характеристич. кривой не равноценен в отношении воспроизведения мелких и крупных деталей: участок величин оптич. плотности ≃1 является оптимальным. На воспроизведение деталей влияет увеличение времени проявления: уменьшается ИЭ, в пределах которого слой воспроизводит некоторую величину К при данном К тест-объекта. Для крупных деталей возрастает миним. значение К тест-объекта и уменьшается ИЭ, в пределах которого передаются детали данного К. Показано, что одна и та же величина градиента плотности (ГП) не может служить критерием достижения одинакового визуального эффекта для любых условий проявления и экспонирования слоя. Воспроизведение детали с заданным К изображения в верхнем и нижнем участках характеристич. кривой требует различных ГП: для верхнего участка оно больше, чем для нижнего. С увеличением времени проявления величина ГП, при которой слой воспроизводит детали с одним и тем же К изображения, возрастает. Для визуального восприятия важна также четкость границы изображения относительно фона. Т. Т.

55982. **Печать, уменьшение, контратипирование в способе истменколор. Мушель** (Tirage, réduction, contrtypage. Procédé Eastman Color. Mouchel P.), Techn. Cinématogr., 1955, **26**, № 159, 316—318 (франц.)

В способе истменколор применяются пленки: негативная 5248, позитивная 5382 (35 *мм*) и 7382 (16 *мм*), черно-белая позитивная 5216 и пленка для промежуточных негативов 5245. Контактную печать с негативов 5248 на пленку 5382 производят белым светом (3000° K). В связи с отклонениями в условиях съемки и проявления, а также в свойствах пленки при печати приходится применять светофильтры шести серий: голубые, пурпурные, желтые, зеленые и синие; каждый из них увеличивает при печати плотность одного или двух слоев негатива. Помимо «субтрактивного» способа печати белым светом с указанными светофильтрами применяют «аддитивный» способ печати при помощи трех световых пучков, выделяемых от трех источников с светофильтрами Рэттен: синим № 47В + +2В, зеленым № 57+15 и красным № 70. При печати с уменьшением на пленке 7382 (16 *мм*) существенное значение имеют свойства оптич. системы, степень рассеяния света, а также влияние коэфф. Кальe, различное для слоев пленки. Печать частичных черно-белых позитивов производят на панхроматич. мелкозернистой пленке 5216 с эмульсией, содержащей синевато-пурпурный краситель для повышения резкости, при помощи светофильтров Рэттен: синий № 47В + 2В, зеленый № 61 + 16, красный № 70. Печать промежуточных негативов (контратипов) производится на пленке 5245; расположение слоев по спектральной светочувствительности обычное, но в верхнем слое так же как у пленки позитивной 5382, образуется пурпурный краситель, а в нижнем — желтый, благодаря чему улучшается резкость изображения. При печати применяют фильтры Рэттен: красный фильтр № 29, синий № 47В + 2В и зеленый № 61 + 16. При сенситометрич. контроле результирующая γ контратипа, которая для правильного воспроизведения должна быть равна гамме негатива, определяется как произведение γ негатива, γ промежуточного позитива, γ контратипа и двух множителей — коэффициентов печати. Для правильной передачи градации при контратипировании необходимо использовать только прямолинейные участки характеристич. кривых. Качество цветопередачи зависит от оптич. свойств светофильтров при печати и от наличия маскирующих компонент пленок 5248 и 5245, компенсирующих поглощение красителей в других зонах спектра. К. М.

55983. **Совещание по проблемам цвета в кинопромышленности. Дидье** (Une intéressante réunion sur les problemes de la couleur dans L'industrie cinématographique. Didiée M.), Tech. cinématogr., 1955, **26**, № 159, 313 (франц.)

Изложение доклада, посвященного успеху цветного кино во Франции и некоторым технич. вопросам: условиям освещения при цветной съемке, требованиям к объективам, декорациям и др. Доклад Дидье сопровождался спец. докладами его сотрудников — Белэна и Мушеля по обработке и печати цветных фильмов, опубликованными в том же журнале. К. М.

55984. **Фотография в УФ-лучах. Тандрон** (La photographie dans l'ultra-violet. Tendron G.), Photo-cinéma, 1955, № 647, 194—196 (франц.)

Предлагаются жидкостные светофильтры для выделения лучей УФ-области: I — 300 *г* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1000 *мл* дистилл. воды. При толщине слоя в 1 *см* р-р заметно поглощает лучи > 340 *мμ*. II — 500 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1000 *мл* дважды перегнанной воды. При толщине слоя в 1 *см* р-р заметно поглощает лучи > 320 *мμ*. III — 0,045 *г* *транс-транс*-дифенилбутадиена в 1000 *мл* безводн. этилового эфира. При толщине слоя 0,5 *см* интенсивно поглощает в зоне ~ 270—350 *мμ*. Р-ры I и II можно сливать вместе. При совместном использовании I и II в кварцевых кюветах р-ры выделяют линии спектра ртутной лампы 253,7 *мμ* и 312,5 *мμ*, а в стеклянных кюветах — только линию 253,7 *мμ*. Комбинация I, II и III позволяет выделить только линию 253,7 *мμ*. Приведены фотографии, полученные с этими светофильтрами, и различные примеры применения фотографирования в УФ-лучах. Н. С.

55985 Д. **К вопросу применения гидролизованной желатины при издании карт. Кузнецов А. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т инж. геод. аэрофотосъемки и картогр., М., 1955

55986 П. **Процесс изготовления растров. Рубинстейн** (Process of producing screens. Rubinstein Leon). Пат. США 2668762, 9.02 54

Патентуется способ изготовления растра на прозрачной основе, на которую нанесен желатинообразный эмульсионный слой. Процесс включает стадию гофрирования наружной поверхности указанного эмульсионного слоя путем обработки р-ром окислителя, содержащим формальдегид и галоид, а также соляную, серную или азотную к-ту. Л. К.

55987 П. **Желатинирование и сушка покрытий водными гидрофильными коллоидами** (Setting and drying aqueous coatings of hydrophilic colloids) [Du Pont

de Nemours & Co. E. J.]. Англ. пат. 690330, 15.04.53

Патентуется процесс нанесения водн. гидрофильных коллоидов, заключающийся в желатинировании покрытия при охлаждении и последующей сушке его в токе нагретого воздуха. Т-ра воздуха должна обеспечивать высыхание слоя при снижении вязкости коллоида до размягчения, но не вызывать сползания слоя. Дан пример нанесения желатиновой хлоросеребряной эмульсии на ацетилцеллюлозную и бумажную подложки. Приведены технологич. и аппаратурная схемы процесса. К. Б.

55988 П. Способ получения полиметиновых красителей. Питман (Polymethine dyes and process of preparation. Pittman Valerie P.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 506429, 12.10.54

Способ получения полиметиновых красителей конденсацией в присутствии триалкиламина четвертичной циклич. аммониевой соли строения: R — N(X)= =$(CH—CH)_{n-1}$= $C(CH_3)$ — R′ (R—насыщ. C_{1-4}-алкил; X — ацил; R′— неметаллич. атом для замыкания цикла бензотиазола, бензобензотиазола, оксазола, бензоксазсла, бензобензоксазола, тиазолина, селеназола, бензоселеназола, 3,3-диметилиндоленина или хинолина; n= 1 или 2) с карбоновой к-той общей ф-лы CHO—CR″ = CR‴ — COOH (R″— галоид, напр. Cl; R‴— —феноксигруппа). В частности, приведен краситель ф-лы [R = CH — CH = C(CH = CH — R′) — C(CH= = CH — R′) = $C(OC_6H_5)$ — CH = R]$^{2+}2Cl^-$. Е. К.

55989 П. Способ получения мероцианинов (Verfahren zur Herstellung von Merocyaninen) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 910199, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10863 (нем.)]

2-ацилметиленовые соединения общей формулы R—N′R′—C = CH — R″CO (R′ — алкил или аралкил; R″— H, циклоалкил или арил; или R и R′— атомы для образования тиазолового, оксазолового, тиазолинового или подобного цикла) в р-ре при 20° или при нагревании превращают обработкой PSe_5 в соответствующие Se-кетоны или Se-альдегиды. Последние обработкой алкилирующими средствами переводят в четвертичные соединения, а затем конденсируют с 5-членным гетероциклич. соединением, содержащим реакционную CH_2-группу и соответствующим общей ф-ле H_2CX — YCO (X и Y — часть одного и того же гетероциклич. кольца, напр. роданина, гидантоина, тиооксазолидона и т. п.). 1,1,3-триметилендолин-2-метилен-ω-альдегид растворяют в C_6H_6 и кипятят 1 час с PSe_5; продукт р-ции нагревают 30 мин. при 100° с диметилсульфатом, после чего конденсацией с N-этил-2-тиооксазолидоном-5 получают краситель строения (I), $\lambda_{макс}$ 495 *mμ*. Аналогичные красители получают конденсацией с N-этилроданином, N,N′-диметилтиогидантоином или N-аллил-N′-фенилтиогидантоином, а также при применении в качестве исходных в-в 1,3,3,5-тетраметилиндолин-2-метилен-ω-альдегида, 2-пропионилметилен-1-этил-6-метоксибензселеназолина или 1-этил-2-тетрагидробензоилметилен-β-тетрагидронафтотиазолина. В. У.

55990 П. Способ получения родацианинов. Бауэр (Verfahren sur Darstellung von Rhodacyaninen. Bauer Fritz), Пат. ГДР 7185, 14.05.54

Родацианины получают конденсацией путем сплавления нечетвертичных мероцианинов со свободными N-содержащими гетероциклич. основаниями или их четвертичными солями в присутствии избытка эфира сульфокислоты. 1,2 *г* 3,3′-диэтил-4-кето-2-тион-5-[(β-тиазолинилиден-2′)-этилиден]-оксазолина (I) и 10 *г* метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты сплавляют при 130° в течение 5 мин., затем добавляют 2 *г* иодэтилата триметилбензтиазола (II) и плавку продолжают при той же т-ре еще 15 мин.; плав смешивают со спиртом и р-ром перхлората, из полученного р-ра кристаллизуется краситель строения А. Аналогично получены красители с оксазолидоновым кольцом сплавлением метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты со следующими мероцианинами и гетероциклич. основаниями: I и фенилбензоксазолом; I и дифенилтиазолом; 3,1′-диэтил-4 -кето-2 -тион-5 -(дигидрохинолилиден-2′)-оксазолином и иодэтилатом бензоксазола; 3,3′-диэтил-4-кето-2-тион-5 -[(1′,3′ -тетрагидронафтотиазолилиден -2′)-этилиден]-оксазолином и II; 3,3′-диэтил-4-кето-2-тион-5-(1′,3′-бензтиазолилиден-2′)-оксазолином (III) и тетрагидронафтотиазолом; III и II; 3,3′-диэтил-4-кето-2-тион-5-(1′,3′-бензотиазолилиден-2′)-тиазолином и тетрагидронафтотиазолом; 3,3′-диэтил-4-кето-2-тион-5-(6′-метилхинолилиден-2′)-оксазолином и II; 3,3′-диэтил-4-кето -2-тион -5-(6′ -метоксихинолилиден -2′)-оксазолином и 2-метилнафтоксазолом. А. Е.

55991 П. Способ суперсенсибилизации фотографических галоидосеребряных эмульсий. Бирр (Verfahren zur Übersensibilisierung photographischer Halogensilberemulsionen. Birr Emil-Joachim) Пат. ГДР 7375, 31.05.54

Способ отличается тем, что для повышения сенсибилизирующего действия монометиновых красителей (I) в эмульсию вводят активаторы — диалкиламиностирильные соединения азаиндолизинов (II), (см. ф-лу) в которых один или несколько атомов углерода индолизинового кольца заменены атомами азота, или их четвертичные соли. II добавляют к р-ру I или вводят в эмульсию отдельно от I в виде р-ра в CH_3OH. Кол-во вводимого II значительно меньше кол-ва I, вводимого в эмульсию. Напр., к 1 *кг* эмульсии добавляют 25 *мг* 1,1-диэтил-2,2′-цианиниодида и 5 *мг* 5-(*п*-диметиламиностирил)-7-метил-1,3,4-триазаиндолизина (или 4 *мг* его иодметилата). Примеры II: 5-(*п*-диметиламиностирил)-7-метил-1,2-бензо-3,4-диаза-, 6-(*п*-диметиламиностирил)-4-метил-2,3,7-триаза-, 5-(*п*-диметиламиностирил)-7-метил-1,2,3,4-тетраза-, 5-(*п*-диметиламиностирил)-7-метил-1,2,3,4,6-пентазаиндолизин; 5-(*п*-диметиламиностирил) -7-метил-1,3,4,6-тетразаиндолизин-иодметилат. Указаны методы синтеза этих веществ. С. Б.

55992 П. Фотографические суперсенсибилизирующие смеси, содержащие карбоцианиновые красители. Джонс (Photographic supersensitizing combinations comprising carbocyanine dyes. Jones Jean E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704717, 22.03.55

Содержание патента отличается от пат. США 2704715 (РЖХим, 1956, 33879) тем, что Z и Z′—остатки, 5,6-бензобензтиазола, а R^2— H или алкил. Приведены спектрограммы, полученные при введении в эмульсию *п*-толусульфоната 3,3-диэтил-5,6,5′,6′-дибензотиакарбоцианина и 5-[(3-этил-4,5-бензобензтиазолилиден-)-(3′-метил - 4′,5′ - бензобензтиазолилиден) - изопропилиден]-1,3-ди (β-метоксиэтил)-барбитуровой к-ты в отдельности и в суперсенсибилизирующей смеси. Н. С.

55993 П. Фотографические суперсенсибилизирующие смеси, содержащие алкоксикарбоцианиновые

красители. Д ж о н с (Photographic supersensitizing combinations comprising alkoxycarbocyanine dyes. J o n e s J e a n E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704718, 22.03.55

Содержание патента отличается от пат. США 2704715 (РЖХим, 1956, 33879) тем, что R^2— алкоксигруппа. Приведены спектрограммы, получаемые при введении в эмульсии 3,3′-диметил-9-этокси-4,5,4′,5′-дибензотиакарбоцианинбромида и 5-[-ди-(3-этил-4,5-бензобензтиазолилиден) -изопропилиден] -1, 3-ди- (β-метоксиэтил)-барбитуровой к-ты в отдельности и в суперсенсибилизирующей смеси. Н. С.

55994 П. Фотографические суперсенсибилизирующие смеси, содержащие аминокарбоцианиновые красители. Д ж о н с (Photographic supersensitizing combinations comprising aminocarbocyanine dyes. J o n e s J e a n E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704719, 22.03.55

Содержание патента отличается от пат. США 2704715 (см. РЖХим, 1956, 33879) ограничением остатков Z и Z′ производными бензотиазола и нафтотиазола и тем, что R^2— аминогруппа. Приведены спектрограммы, полученные при введении в эмульсию 3,3′-диметил-9-метиланилино-4,5-, 4′,5′-дибензотиакарбоцианиниодида и 5-[ди-(3-этил-4,5-бензобензтиазолилиден)-изопропилиден -1,3-ди (β-метоксиэтил)-барбитуровой к-ты в отдельности и суперсенсибилизирующей смеси. Н. С.

55995 П. Фотографические суперсенсибилизирующие смеси, содержащие тиенилкарбоцианиновые красители. Д ж о н с (Photographic supersensitizing combinations comprising thienylcarbocyanine dyes. J o n e s J e a n E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704720 22.03.55

Содержание патента отличается от пат. США 2704715 (РЖХим, 1956, 33879) тем, что R^2— тиенильная группа. Приведены спектрограммы, полученные при введении в эмульсию *п*-толуолсульфоната 3,3′-диметил-9-(2-тиенил-)4,5,4′,5′-дибензотиакарбоцианина и 5-[1-этил-4, 5-бензобензтиазолилиден) - (1-метил-4, 5-бензобензтиазолилиден-)изопропилиден] -1,3-ди- (β-метоксиэтил)-барбитуровой к-ты в отдельности и суперсенсибилизирующей смеси. Н. С.

55996 П. Регенерирование фотографических отбеливающих растворов при помощи N-бром-соединений (Régénération de solutions de blanchiment de l'argent épuisées á l'aide de composés N-bromo)[General Aniline and Film Corp.]. Франц. пат. 1034731, 30.07.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 927—928 (франц.)]

К истощенному отбеливающему р-ру добавляют некоторое кол-во N-бром-производного (I) первичного алкиламина, алифатич. и ароматич. амида карбоновой к-ты, карбамида, ароматич. сульфамида или меламина. I берут в таком кол-ве, чтобы он выделял около 1 *моль-экв*. Br_2 на каждый *моль-экв* иона железистосинеродистой к-ты, находящегося в отработанном р-ре. Н. С.

55997 П. Безкислотные фотографические окислители. Р у б и н с т е й н (Nonacid photographic oxidizers. R u b i n s t e i n L e o n). Пат. США 2668763 9.02.54

Патентуется безкислотный фотографич. окислитель—смягчитель слоя для придания прозрачности и ретуширования проявленных негативов и позитивов, представляющий собой водн. р-р иода, бесцветного соединения иода и низшего алифатич. водорастворимого альдегида. Л. К.

55998 П. Способ переработки использованных фильмов и фильмовых отходов. Б р а т р и н г (Verfahren zur Anfarbeitung von gebrauchten Filmen und Filmabfällen. B r a t r i n g K u r t). Пат. ФРГ 888203, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4311 (нем.)]

Патентуется способ переработки использованных фильмов и их отходов. Для удаления слоев с изображением и промежуточных слоев фильмы обрабатывают в течение нескольких минут конц. HNO_3 при 20° или HNO_3 средней конц-ии при повышенной т-ре; фильмы на безопасной основе обрабатывают 5—10%-ным р-ром HNO_3 при 65°, а 35%-ной HNO_3 обрабатывают при 20°. В р-ры к-ты могут быть добавлены соли, напр. $ZnCl_2$,$CaCl_2$, $AlCl_3$ или $CaBr_2$, окислители, напр. $KBrO_3$, и р-рители для набухания основы фильма, напр. спирт или эфир. Л. К.

55999 П. Способ получения позитивных копий с позитивов с помощью диазосоединений. Ф р а н д ж а л л и (Verfahren zum Herstellen von positiven Kopien von positiven Vorlagen mittels Diazoverbindungen. F r a n g i a l l i P h i l i p p e) [Anciens Etablissements Salvadori & Leperche]. Пат. ФРГ 887731, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6672 (нем.)]

Патентуются диазотипные слои (I), в которых в качестве светочувствительного в-ва применяют аминонафтимидазолы строения I, где R — алкил, замещ. или незамещ. арильная группа. Особо рекомендован 4′-амино -2- метилнафто- (1′,2′-4′5′)-имидазол. I экспонируют через позитив высокоактиничным светом, затем подвергают равномерному освещению слабоактиничным светом; при этом образуется позитивная копия. Если в I вводят мочевину и после первого экспонирования слой немного увлажняют, а после второго экспонирования нагревают до 90—100°, то при этом изображение проявляется непосредственно. С. Б.

56000 П. Процессы и материалы для печати с применением диазосоединений (Processes and materials for use in printing, with the application of diazo compounds) [Kalle und Co. A.-G.]. Англ. пат. 708834, 12.05.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 7, 321 (англ.)]

В-ва указанного строения (см. ф-лу), где X SO_2—OAr; COOAr, SO_2— NY — Ar или CO — NH— — Ar (Ar — арильная группа; Y — H, алифатич. или ароматич. остаток), напр. бензохинон — (1,2)-диазид-(2)-4-N,N-дифенилсульфамид, применяются в качестве светочувствительного компонента, который после экспонирования может быть удален щелочью. С. Б.

56001 П. Способ получения диазотипных изображений. В а н - д е р - Г р и н т е н, В а н - д е р - Г р и н т е н (Procédé pour l'obtention de diazotypes. V a n d e r G r i n t e n P. A. W., V a n d e r G r i n t e n K. J. J.). Chemische Fabrik L. Van der Grinten. Франц. пат. 1052961, 29.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 971 (франц.)]

Патентуется способ получения диазотипных изображений путем селективного экспонирования при печати с диапозитива непрерывного тона на диазотипный пленочный материал, позволяющий проводить проявление с помощью р-ра и содержащий соединение типа *п*-диазоаминобензола, дающее продукт фотохим. разложения и способное реагировать с водн. р-рами диазосоединений при $pH > 7$. Отпечаток обрабатывают щелочью и проявляют в водн. р-ре азокомпоненты. Л. К.

56002 П. Способ получения цветных фотографических изображений для рассматривания в отраженном и проходящем свете путем цветного проявления. Ф р ё л и х, Ш н е й д е р (Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Aufsichts- und Durchsichtsbider nach dem subtraktiven Farbenverfahren mit Hilfe der chromogenen Entwicklung. F r ö h l i c h A l f r e d, S c h n e i d e r W i l h e l m). Пат. ГДР 4273, 9.09.54

Для получения пурпурного изображения в субстрактивных цветофотографич. процессах, использующих цветное проявление, предложены соединения строения (I), где R — органич. остаток, понижающий способность пиразолонов к диффузии, а X — кислотный остаток. Получаемые пурпурные красители устойчивы к диффузии и имеют спектральное поглощение, более удовлетворяющее требованиям трехцветного субстрактивного синтеза, чем ранее известные пурпурные пиразолоновые красители. Кроме того, новые цветные компоненты, несмотря на стойкость к диффузии, являются водорастворимыми. Приведен перечень исходных продуктов и органич. заместителей, сообщающих компонентам устойчивость к диффузии. К. М.

56003 П. Состав проявителя для электростатического скрытого изображения. Уокуп, Уайз (Developer composition for developing an electrostatic latent image. Walkup Lewis E., Wise Edward N.) [The Battelle Development Corp.]. Пат. США 2638416, 12.05.53

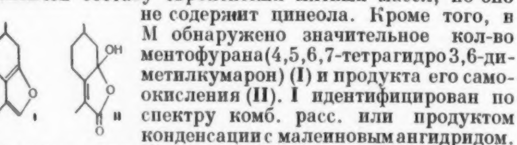
Проявляющий состав состоит из относительно больших однородных по размерам несущих частиц (НЧ) и значительно меньших частиц из окрашенного порошка искусств. смолы, свободно передвигающихся и электростатически удерживаемых изображением. Частицы порошка (ЧП) имеют величину от 0,1 до 20 μ. ЧП и НЧ имеют обратные по знаку трибоэлектрич. характеристики. НЧ имеют такую величину, что они под действием собственного веса могут отталкиваться от противоположно заряженных ЧП. НЧ и ЧП при смешивании требуют разноименных зарядов, так как ЧП будут трибоэлектрически заряжены зарядами, обратными по знаку в отношении НЧ и в отношении проявляемого изображения. При смешивании с НЧ ЧП требуют обратного знака в отношении изображения, благодаря чему ЧП электростатически удаляются с поверхности носителя и притягиваются заряженными участками электростатич. изображения. Л. К.

См. также: 54012, 54015, 54493, 54857

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

56004. Анализ эфирного масла перечной мяты. Дюпон, Дюлу, Краббе (Analyse d'une essence de menthe poivrée. Dupont G., Dulou R., Crabbé P.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 6, 626—632 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Изучался состав эфирного масла (М) *Mentha piperita* L., получаемого в Бельгийском Конго, М имеет: $n^{20}D$ 1,4612; d_4^{20} 0,9127; $[\alpha]^{20}$ D — 21°54′. Состав М идентичен составу европейских мятных масел, но оно не содержит цинеола. Кроме того, в М обнаружено значительное кол-во ментофурана (4,5,6,7-тетрагидро 3,6-диметилкумарон) (I) и продукта его самоокисления (II). I идентифицирован по спектру комб. расс. или продуктом конденсации с малеиновым ангидридом.



II выделен при фракционированной перегонке масла и хроматографировании на окиси алюминия. Состав масла: 64,7% *l*-ментола (в том числе 46,1% свободного ментола); 23,6% ментилацетата; 5,15% уксусной к-ты в виде ментилацетата; 18,8% *l*-ментона; 3—3,5% I (в том числе 2,5% в форме продукта самоокисления); 0,4—0,5% лимонена. Т. Р.

56005. Малоизвестное растительное масличное сырье. Розенталь, Будзынская (Niektóre mniej znane Krajowe roślinne surowce olejowe. Rozental Ludwik, Budzyńska Janina), Roczn. Panstw. zakl. hig., 1954, **5**, № 2, 125—142 (польск.; рез., русс., англ.)

Приведены данные физ., хим., органолептич. и физиологич. исследования масел из семян сосны, ели, пихты, бука, ясеня и двух видов вяза. Л. Б.

56006. Эфироносы Приморских Альп. Часть 2. Жасмин — майская роза — разные цветы. Руа (Les plantes à parfum dans les Alpes-Maritimes. 2-e partie. Le jasmin — la rose de mai — fleurs diverses. Roy H.), Bull. techn. inform. ingr. serv. agric., 1955, № 98, 203—210 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 30552

56007. Эфирные масла базиликовидной мяты, содержащие ментофуран. Иголан, Бенезе, Нав (Le essenze di menta basilicata contengono del mentofurano. Igolen Georges, Benézet Louis, Naves Yves-Renè), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget. saponi, 1955, **37**, № 5, 276 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 8043.

56008. Международная стандартизация эфирных масел. Дюкенуа (Vers une normalisation internationale des huiles essentielles. Duquénois P.), Prod. pharmac., 1954, **9**, 441—442 (франц.)

Указано на необходимость международной стандартизации эфирных масел и трудности в организации этой работы. Е. С.

56009. Солюбилизация душистых веществ.— (On perfume solubilisation.—), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 6, 675 (англ.)

Приведены таблицы по растворимости синтетич. и натуральных душистых в-в, эфирных масел, тинктур и эссенций в воде с помощью «тексофоров». И. В.

56010. Малоизвестные свойства синтетических душистых веществ и эфирных масел. I, II сообщения.— (Weniger bekannte Eigenschaften von synthetischen Riechstoffen und ätherischen Ölen. I, II Mitteilungen.—), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 17, 449—451; 1955, **81**, № 1, 9—10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены данные Мюллера по измерению вязкости и поверхностного натяжения душистых в-в и по определению капиллярной константы 173 образцов эфирных масел. Для этих же образцов приведены уд. веса, вязкость и поверхностное натяжение. Б. Р.

56011. Использование триэтаноламина для улучшения качества косметических изделий. Стойкулеску (Ameliorarea calităţii produselor cosmetice prin utilizarea trietanolaminei. Stoîculescu P.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 3, 4—5 (рум.)

Для лучшей защиты кожи от воздействия внешних агентов и сохранения более продолжительное время ее pH (~6) рекомендуется для изготовления разных косметич. изделий, а также мыл для бритья, использовать стеарат триэтаноламина, который более устойчив в кислой среде, лучше эмульгирует и менее раздражает, чем стеараты щел. металлов. В мыла для бритья рекомендуется добавлять 2—10% триэтаноламина. А. М.

56012. Влияние глицерина на гигроскопичность и вязкость косметических препаратов. Сегюр, Майнер (Hydroscopic and viscosity effects of clycerin in cosmetics. Segur J. B., Miner C. S., Jr), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 3, 270, 271, 272, 267 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 20018

56013. Новейшие методы синтеза азуленов и применение последних в косметике. Томас (Procédés récents de synthèse les azulènes. Leur emploi en cosmétique. Thomas Hans-Karl), Inds parfum., 1956, **11**, № 1, 11—15 (франц.)

Обзор новейших методов синтеза азулена, хамазулена, ветивазулена, 4-метилазулена, 6-метилазулена, их свойства и применение в косметике. Е. С.

56014. О применении синтетических азуленов. Лейдериц (Erfahrungen und Erfolge mit dem synthetischen azulen (Guaj-Blauöl). Leideritz H.), Parfüm und Kosmetik, 1954, **35**, № 1, 12, 15—16; № 2, 48, 51 (нем.; рез. франц., англ.)

Обсуждаются работы по получению азуленов и вопросы практич. применения цветов ромашки, содержащих большое кол-во азуленов, для медицинских целей. Указано на возможность широкого использования азуленов в косметич. средствах. А. Б.

56015. Изучение веществ, действующих против перхоти. Спур (A study of anti-dandruff agents. Spoor Herbert J.), Drug and Cosm. Ind. 1955, **77**, № 1, 44, 45, 134—137 (англ.)

Подробно разбираются причины, вызывающие возникновение перхоти, в зависимости от пола, возраста и т. д. Рекомендуются средства для уничтожения перхоти. Е. Ш.

56016. Новые средства для преобразования серусодержащих склеропротеинов. Вейгель (Neues Mittel zur Verformung von schwefelhaltigen Skleroproteinen. Weigel Kurt), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 7, 304, 306—308 (нем.; рез. англ., франц.)

Обобщены сведения по завивке волос. Приведены данные по синтезу, хим. и физ. поведению $NaBH_4$, который применяют в смеси с моноэтаноламинотиогликолятом, аммиаком, этаноламином и незначительными добавками гидрофобной органич. к-ты (напр., $CH_3(CH_2)_{10}COOH$), смешанной с соединениями типа твердого воска. В. Я.

56017. Схема анализа губных помад. Клементс (Scheme of analysis of lipsticks. Clements John F.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 3, 838—843; Amer. Perfumer. and Essent. Oil Rev., 1955, **66**, № 4, 17—19; Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, **29**, № 1, 87—89 (англ.)

Предложена схема анализа губных помад с выделением отдельных компонентов, объединенных в группы: краски (краплак) и наполнители, углеводороды, воска, эфиры рицинолевой к-ты и флуоресцирующие краски. Образец растворяют в гептане, добавляют воду и отгоняют в приборе Дина и Старка. В дистиллате определяют пропиленгликоль. Остаток обрабатывают трихлорэтиленом и ацетоном. В р-р переходят углеводороды, эфир рицинолевой к-ты, воска и краски. Нерастворенными остаются краплаки и наполнители. Из р-ра удаляют р-ритель, остаток вновь растворяют в горячем гептане и экстрагируют 95%-ной CH_3COOH. Р-р гептана, содержащий воска и углеводороды, пропускают через Al_2O_3, из которого гептаном элюируют углеводороды, а $CHCl_3$ и спиртом—воска; последние испытывают на ланолин цветной р-цией Либермана — Бурхарда. Уксуснокислый экстракт, содержащий эфир рицинолевой к-ты и краски, разбавляют водой и экстрагируют 3%-ным эфирным р-ром KOH. В эфирном р-ре остаются эфир рицинолевой к-ты и маслорастворимые краски. В щел. р-р переходят флуоресцирующие краски. Предложенный метод проверен на искусств. смесях с добавкой пропиленгликоля и без него и на трех товарных образцах. Экстракция смесью гептан-CH_3COOH воспроизводит 97% эфира рицинолевой к-ты. Углеводороды определяются количественно. Выделение восков из Al_2O_3 проходит на 80—90%. Средняя регенерация пропиленгликоля 95,3% с наибольшими колебаниями 3,6—3,8%. Полнота экстракции флуоресцирующих красок не проверялась. Общее кол-во извлеченных в-в при анализе товарных образцов 88—96% (с учетом флуоресцирующих красок, кол-во которых оценено в 2,5%). Н. С.

56018 К. Основные исследования по проблемам запаха. (Basic odour research correlation Ann. of the N.-Y. Acad. Sci., 1954, 58, № 2, pp. 13—260) (англ.)

Доклады на конференции, посвященной проблемам запаха (апрель 1953 г.) Разделы: 1) Проблема запаха в промышленности и науке; 2) Современное состояние знаний о процессе обоняния; 3) Состояние субъективной и объективной техники измерения и 4) Экспериментальное изучение запахов. Н. Л.

56019 Д. Исследование эфирных и жирных масел плодов сельдерея и дикой моркови. Макарова Г. В. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, Харьков, 1955

56020 Д. Получение душистых веществ из терпенофенолов. Хейфиц Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. ин-т синтетич. и натуральных душистых веществ, М., 1955

56021 П. Метод получения продукта, являющегося базой для гигиенических или косметических жидкостей (Mode de préparation d'un produit de base pour boissons higiéniques ou produits de beauté) [Soc. des Lab. Santa á R. L.]. Франц. пат. 1072789, 15.09.54; 1075473, 18.10.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 6, 249 (франц.)]

По пат. 1072789, при получении базы для гигиенич. или косметич. жидкостей желе пчелы-матки, собранное в начале 4-го дня личиночной стадии, после удаления загрязнений подвергают охлаждению при —7° в течение 24 час. Затем резко разогревают до 25° и присоединяют в кол-ве не более 5% к медовой воде, дистилл. воде, жирному в-ву и т. д. при той же т-ре. По пат. 1075473, раздробленные личинки пчел (взятые не позднее 4-го дня личиночной стадии) консервируют в медовой воде или в другой консервирующей среде (дистилл. вода, смесь воды со спиртом, р-р соли, жирное в-во и т. д.). Е. К.

56022 П. Совершенный продукт для ухода за кожей. Бонджовани (Produit perfectionné pour le traitement de l'épiderme. Bonjiovanie A. I. M.). Франц. пат. 1077004, 3.11.54 [Inds. parfum., 1955, **10**, № 6, 249 (франц.)]

Для получения средства для ухода за кожей прибавляют при т-ре ≤40° желе, выделяемое пчелой маткой ко всем известным косметич. средствам в отношении от 1 : 10 до 1 : 10000. Е. К.

56023 П. Состав для обработки волос (Hair treatment compositions) [Union Francaise Commerciale et Industrielle]. Австрал. пат. 165176, 29.09.55

Состав для окраски или подкрашивания волос состоит из соединения ф-лы $X\text{-}C_6H_2(OH)_3\text{-}1,3,4$ (X — H, OH, алкил, алкокси или оксиалкильная группа, свободная от сульфо- или карбоксильного заместителя), восстановителя из группы сульфитов, гидросульфитов или меркаптанов ф-лы SH-R-V (R — 2-валентный алифатич. остаток, а V — H или карбоксил) и соединения из группы: аммиак, первичные, вторичные или третичные алифатич. или циклоалифатич. амины, соли аммония или одного из названных аминов. Г. М.

См. также: 53669, 54424, 55793, 56758; 16111Бх, 16809Бх

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

56024. **Основной стандарт на изделия из латексной губки.**— (Grundnorm für Latex-Schaumkörper.—), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 3, 62—66 (нем.)

Проект стандарта (DIN 7790) на физ.-мех. свойства изделий из латексной губки. Д. С.

56025. **Пенистая резина из латекса. Роджерс** (Latex foam rubber. Rogers T. H.), Rubber Age, 1955, **77**, № 2, 247—248 (англ.)

Описаны способы произ-ва пенистой резины из латекса и ее свойства — высокое сопротивление действию микроорганизмов и старению, упругость, низкое остаточное сжатие, влаго- и газопроницаемость и т. д.; недостатком такой резины является низкая огнестойкость. Из латексной пенистой резины изготовляются преимущественно сиденья для автомобилей (45%) и мягкой мебели (35%), а также матрасы, подушки и т. п. В последнее время в ряде случаев с ней конкурируют новые губчатые продукты из полиизоцианатов. Ю. Д.

56026. **Пенистые изделия в автомобилестроении. Беккерлаг** (Foams in the automotive industry. Beckerlag H.), Rubber Age, 1955, **77**, № 2, 253—254 (англ.)

В настоящее время из пенистой резины изготовляются не только автомобильные сиденья, но и эластичные ленты для герметизации соединений кузовов, тисненые отделочные детали с кожаным или другими покрытиями, а также подкладка ковров для пола кабины. Из виниловых пенистых материалов изготовляются подлокотники, уплотнения, термообработка которых производится в процессе сборки, и другие детали. Некоторые вспенивающиеся пластмассы могут использоваться для изготовления несущих элементов конструкций на месте из установки. Ю. Д.

56027. **Пенистые резины в мебельной промышленности. Маурер** (Foams in the furniture industry. Maurer R. A.), Rubber Age, 1955, **77**, № 2, 254 (англ.)

Краткая заметка. М. В.

56028. **Силиконовый каучук, наполненный тефлоном. Кранделл** (Evaluation of silicone rubber modified with teflon. Crandell William H.), Rubber World, 1955, **133**, № 2, 236—240 (англ.)

Введение в силиконовый каучук до 14 вес. ч. тефлона (политетрафторэтилен) значительно увеличивает сопротивление раздиру. В зависимости от типа силикона сопротивление разрыву увеличивается или не меняется, остаточное сжатие улучшается или остается без изменений. Относительное удлинение и набухание в различных средах почти не изменяются. Улучшается сопротивление тепловому старению при 204°. При вулканизации при 204° твердость увеличивается, при 249 почти не изменяется. Приготовление и обработка смесей требует больше времени. Пластич. свойства смеси при формовании ограничивают конфигурацию и размер изделий. Поверхность последних становится после вулканизации несколько неровной. В. Ш.

56029. **Полимеризация виниловых мономеров в натуральном латексе. Блумфилд, Свифт** (The polymerization of vinyl monomers in natural rubber latex. Bloomfield George F., Swift P. McL.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 11, 609—615 (англ.)

Изучались условия полимеризации (П) виниловых мономеров (в частности, метилметакрилата) в натуральном латексе (Л) и свойства модифицированных таким путем Л и каучука. Использование активаторов при инициировании П дает возможность достижения высоких значений конверсии мономеров (90—95%). С помощью электронной микроскопии, дробного отстаивания Л и дробного осаждения из р-ров установлено, что в отсутствие существенных кол-в эмульгатора и при условии достижения равновесного набухания каучука в мономере, П протекает внутри глобул с образованием соединений каучук — виниловый полимер, причем мелкие глобулы после модификации содержат относительно большие кол-ва винилового полимера, чем крупные. При избытке мыла последний образуется в виде отдельных частиц, что приводит к получению смешанного Л. Приведено детальное описание условий П и отстаивания. А. Л.

56030. **Полиуретановые пены. Предварительный обзор рецептурных факторов. Гопкинс** (Polyester-urethane foams. A preliminary survey of formulation factors. Hopkins Robert), Rubber Age, 1955, **78**, № 2, 239—244, 248 (англ.)

Образование полиуретановых пен происходит в 2 стадии: 1) рост цепей в результате р-ции изоцианата и полиэфира и 2) выделение CO_2 при р-ции изоцианатных групп двух цепных молекул с водой и образование поперечных связей между этими молекулами. Исследовалось влияние дозировки толуолдиизоцианата (I) и воды на свойства пены. Отношение эквивалентных весов I/полиэфир (Параплекс U-148) (II) составляло 2, 3 и 4, а остаточного I/вода 1; 0,5 и 0,25. Продукты удовлетворительного качества не получаются при малом содержании воды и отношении I/II=2, а также при отношении остаточного I/вода = 1 и отношении I/II >4. Плотность пены зависит главным образом от отношения I/II — при его увеличении от 3 до 4 плотность пены уменьшается, а сопротивление сжатию возрастает. Остаточное сжатие пены, приготовленной при отношении остаточного I/вода = 0,25 > 50% и резко уменьшается при увеличении этого отношения. Важное значение имеет отношение кол-в 2,4- и 2,6-изомеров I: при увеличении этого отношения от 65/35 до 80/20 плотность уменьшается с 0,87 до 0,72 *г/см*³. Кривые нагрузки-сжатия полиуретановых пен существенно отличаются от кривых сжатия пенистой резины: при сжатии на 8±2% наклон кривой резко изменяется (жесткость пены падает). Гистерезис у полиуретановых пен значительно больше, чем у пенистой резины. Наиболее существенное влияние на физ.-мех. свойства полиуретановых пен оказывает соотношение изомеров I. Для получения мягких пен следует применять I с соотношением 2,4- и 2,6-изомеров, равным 80/20 при отношении I/II ~3,5. Ю. Д.

56031. **Свойства натурального каучука при 120° и более высоких температурах. Рамсдонк** (Properties of natural rubber at 120° C and higher temperatures. Van Raamsdonk G. W.), Rev. gén caoutchouc, 1955, **32**, № 9, 806—811 (англ.; рез. франц., нем., исп., итал.)

См. РЖХим, 1956, 27056.

56032. **Опыты по электропроводности резин из натурального каучука с печной сажей HAF. Хамфрис** (Electrical conductivity experiments with high abrasion furnace black loaded natural rubbers. Humphreys N. C. H.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1955, **31**, № 5, P163—P172 (англ.)

Измерялось уд. электросопротивление (ЭС) вулканизатов из НК, содержащих 50 ч. печной сажи HAF. Образцы крепились к латунной поверхности, что обеспечивает достаточную точность эксперимента. При повторном вальцевании смесей в течение 5 мин. ЭС повышается. Нагревание вулканизатов на воздухе 1 час при 100° приводит к снижению ЭС. В динамич. условиях (образец подвергался многократным деформациям на флексометре Гудрича) ЭС резко возрастает в самом начале испытания. В первый момент отдыха ЭС резко

снижается и в дальнейшем уменьшается незначительно, в зависимости от продолжительности отдыха, оставаясь, однако, выше первоначальной величины в статич. условиях. И. Т.

56033. Исследование пластикации. Ли (Studies on mastication. Lee K. O.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1955, **31**, № 5, T150—T154 (англ.)

Образцы светлого крепа предварительно экстрагировались ацетоном в атмосфере N_2 (9 час.), затем пластицировались на вальцах и вновь экстрагировались ацетоном в N_2 (8 час.). Последний экстракт разделялся хроматографически на 5 фракций, каждая из которых исследовалась с помощью ИК-спектрографа. Таким же образом исследовался непластицированный, подвергавшийся 40-часовому старению при 70° светлый креп. Спектры соответствующих 5 фракций экстрактов пластицированного и подвергшегося старению крепа оказались сходными. Растворимые в ацетоне продукты образуются при пластикации в результате последовательных автоокислительных р-ций. Более легкая кристаллизация пластицированного каучука (по сравнению с непластицированным) объясняется наличием водородных связей, образующихся в результате накопления продуктов окисления. В. Ш.

56034. Об эффективной поверхности и дисперсионных силах в твердой системе каучук — наполнитель. Лель (Über die im festen System Kautschuk/Füllstoff wirksamen Oberflächen — und Disp_rsionskräfte. Lehl), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 3, WT51—WT55 (нем.)

Обзор. Библ. 16 назв. Д. С.

56035. Роль структуры сажи в усилении каучука. Суэйцер (Die Rolle der Rußstruktur im Verstärkungseffekt von Kautschuk. Sweitzer C. W.), Gummi und Asbest, 1956, **9**, № 4, 168, 170, 172, 174, 176 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 37519

56036. Быстрое определение наполнителя в резине. Борра (Determinazione rapida della carica della gomma. Borra Giorgio), Poste e telecomun., 1954, **22**, № 4, 179—180 (итал.)

Для определения наполнителя в изоляции мелко нарезанную навеску (0,5—0,6 *г*) нагревают в тигле в восстановительном пламени горелки до исчезновения паров, а затем прокаливают в муфельной печи 12 мин. при 550° (т. е. ниже т-ры разложения карбонатов). Средняя погрешность 3%. З. Б.

56037. Зависимость свойств фактисов от их структуры. Флинт (Factice: relation of structure to properties. Flint C. Falconer), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1955, **31**, № 5, P151—P162 (англ.)

Темный фактис (Ф) получался при обработке очищ. рапсового масла порошкообразной S при 160°. Предполагается, что пластинчатые макромолекулы, внутри которых отдельные молекулы масла связаны хим. валентными силами, удерживаются силами межмолекулярного взаимодействия, наподобие структуры графита. Это придает Ф свойства смазок. В светлом Ф, полученном действием S_2Cl_2 на рапсовое масло при комнатной т-ре, все молекулы связаны поперечными хим. связями. Это различие структур объясняет отсутствие течения под нагрузкой у светлого Ф, в отличие от темного. Невулканизованные резиновые смеси с темным Ф хорошо сохраняют свою форму. В. Ш.

56038. Вулканизация каучука гамма-излучением большой энергии. Джексон, Хейл (Vulcanization of rubber with high-intensity gamma radiation. Jackson Wallace W., Hale Denver), Rubber Age, 1955, **77**, № 6, 865—871 (англ.)

γ-Излучение (Co^{60} или отработанные элементы уранового реактора) вызывает вулканизацию каучуков, содержащих различные наполнители и пластификаторы. Изучено действие доз излучения 10^7, $3 \cdot 10^7$, $4 \cdot 10^7$ *рентген* на НК, GR-S, неопрен и бутадиеннитрильный каучук. Для получения радиационных вулканизатов с оптимальными физ.-хим. свойствами, необходимо присутствие усилителей, противостарителей и других ингредиентов. Из полиизобутилена вулканизаты получить не удается вследствие сильной деструкции полимера. Некоторые каучуки (напр., бутадиеннитрильный) дают радиационные вулканизаты, превосходящие обычные в отношении теплового старения и обладающие меньшим остаточным сжатием. Зависимость сопротивления разрыву всех каучуков, за исключением НК, от дозы облучения выражается кривой с максимумом, т. е. при радиационной вулканизации также наблюдается явление оптимума. Дозировки наполнителей влияют на скорость и степень изменений физ.-хим. свойств. Максимум набухания обычных вулканизатов в смеси изооктана с толуолом (70/30) больше, чем радиационных вулканизатов, т. е. последние являются более бензомаслостойкими. Особенно перспективно применение метода радиационной вулканизации для получения тепломаслостойких резин. И. Т.

56039. Ускоренный метод определения альдоль-α-нафтиламина. Дзотцоти С. Х., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 6, 29—32 (рез. азерб.)

Для обнаружения альдоль-α-нафтиламина (I) в небольших резиновых деталях последнюю помещают на 2—3 мин. в стакан со спиртом, часть спирта переносят в пробирку, прибавляют 0,2 *мл* 0,2%-ного р-ра сульфодимезина (II) в 12%-ной уксусной к-те, несколько капель 0,02%-ного р-ра азотистокислого Na (III). Появляется яркокрасное окрашивание; при взбалтывании с 0,05—1 *мл* бзл, окрашивается бензольный слой. Для обнаружения I в больших изделиях к ним прикладывают полоску фильтровальной бумаги, смоченной бзл или бензином и наносят 1 каплю р-ра II и 1 каплю III. При наличии I на бумаге образуется красное пятно. Б. Ш.

56040. Противоокислители для каучуков. Кубота, Курибаяси (ゴムの老化防止剤について. 久保田威夫，栗林巌)，有機合成化學協會誌， Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 11, 533—539 (япон.)

56041. Применение метода релаксации напряжения в резине для оценки противоокислителей. Робинсон, Водден (Stress relaxation in rubber. Evaluation of antioxidants. Robinson H. W. H., Vodden H. A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1477—1481 (англ.)

Измерялась релаксация напряжения при заданной деформации (100%) и т-рах 100, 110 и 120° в резинах из НК с различными противоокислителями. Прибор позволял производить одновременное испытание шести независимых образцов. Напряжения в образцах измерялись с помощью динамометрич. пружин и электрич. датчиков сопротивления (Baxter S. и др., J. Sci. Instr., 1950, **27**, 187). Кривые релаксации вычерчивались с помощью автоматич. записывающего устройства. Экспоненциальный характер получаемых кривых позволил выбрать в качестве показателя релаксации период полуспада напряжения (ППН), т. е. время уменьшения напряжения в образце вдвое по сравнению с первоначальным значением. Релаксация напряжения в резине в воздушной среде при повышенной т-ре связана с процессами молекулярной окислительной деструкции и происходит тем быстрее, чем хуже защищена резина от действия O_2. Значения ППН для большого кол-ва разных резин, определенные при 110°, хорошо коррелируются со значениями коэфф. старения, определенными по относительному падению сопротивления разрыву после 12 суток в воздушном термостате

при 70°. Значительно хуже корреляция между ППН и коэфф. старения в кислородной бомбе (6 суток). Метод испытания на релаксацию напряжения при повышенной т-ре в воздушной среде может найти широкое применение для быстрой оценки сопротивления старению, хотя и не заменит других методов. М. Р.

56042. **Малый пластикатор для каучука. Уотсон, Вильсон** (A small masticator for rubber plasticization. Watson W. F., Wilson D.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 3, 98—99 (англ.)

Лабораторный пластикатор каучука имеет рабочую камеру с регулируемым объемом 3—15 *мл*. Пластицируемый каучук помещается между двумя крышками, из которых верхняя неподвижна, а нижняя приводится во вращение со скоростью 75—300 об/мин. от электромотора 1/3 *л. с.* Большие сдвиговые деформации в пластифицируемом каучуке возникают из-за того, что по окружности рабочих поверхностей крышек выточены спиральные канавки с взаимно-противоположными направлениями витков. Объем рабочей камеры можно регулировать, изменяя расстояние между рабочими поверхностями крышек. Воздушное охлаждение со стороны верхней крышки позволяет осуществлять очень совершенный отвод тепла. При 30° т-ра пластицируемого каучука лишь на 2° превышает т-ру охлаждающей воды. Прибор позволяет производить пластикацию в условиях строгой герметизации, в различных газовых средах. М. Р.

56043. **Каландры в резиновой промышленности. Кунисава, Ито, Миноура** (カレンダーの諸問題．國澤新太郎，伊藤職雄，箕浦有二），日本ゴム協會志, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubler Ind., 1955, **28**, № 9, 549—554 (япон.)

56044.. **Некоторые основные факторы, влияющие на крепление резины к металлу. Олстадт** (Some fundamental aspects of rubber-metal adhesion. Alstadt D. M.), Rubber World, 1955, **133**, № 2, 221—231, 240 (англ.)

Рассмотрены четыре группы факторов. К первой группе относятся факторы, связанные со структурой и хим. природой резины,— полярность каучука, ее изменение при технологич. обработке, гладкость поверхности и возможность образования межмолекулярных связей с материалом клеевого слоя. Ко второй группе относятся полярность полимера, из которого изготовляется клей, влияние р-рителей и ингредиентов, межмолекулярные связи с резиной, характер поверхности клеевого слоя, мол. вес полимера, характер и дозировка наполнителей и их гальванич. действие, существенно изменяющее прочность связи. Третья группа включает факторы, связанные с металлом,— природа его, свободная энергия поверхности, наличие окисной или иной пленки, микроструктура и гладкость поверхности, соотношение атомных расстояний и периодов идентичности полимера, наличие адсорбированных газов и характер хим. обработки поверхности. В последнюю группу входят различные реологич. и технологич. факторы — вязкость смесей, т-ра и давление при вулканизации и т. д. Важнейшее значение имеет коэфф. теплового расширения металла и клеевого слоя. При значительном их различии прочность связи не может быть высокой при горячей приклейке. Влияние различия этих коэфф. может быть значительно уменьшено при введении в клеи соответствующим образом подобранных наполнителей. Ю. Д.

56045. **Современное состояние проблемы использования резинонаполненных асфальтов для шоссейных дорог. Бенсон** (The present status of rubberized asphalts for highways. Benson Jewell R.), Roads and Engng Constr., 1955, **93**, № 8, 78, 80, 82, 84, 108, 110, 112 (англ.)

Анализ типов дорожных покрытий, для которых особенно пригоден резинонаполненный асфальт. В. Ш.

56046. **Изучение методов физических испытаний вулканизованной резины (1). Влияние температуры на физические свойства вулканизованной резины. Кавагути, Уэда, Фудзибото** (加硫ゴムの物理試驗に關する研究．第１報．加硫ゴムの物理的性質に及ぼす溫度の影響．川口輝雄，植田賢一，藤本勝也），日本ゴム協會誌 Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1954, 27, № 8, 501—516, 549—550 (япон.; рез. англ.)

На вулканизатах НК с применением статистич. анализа исследовалось влияние т-ры и других условий испытания на удлинение при разрыве, модуль упругости, сопротивление разрыву и твердость. Предложены таблицы и номограммы поправок, полученных в предположении, что между т-рой испытания и определяемым физ. свойством имеет место приближенно линейная корреляция. Исследованы ошибки опыта по каждому измерению и дана оценка достоверности результатов, полученных при измерении прочностных свойств. М. Р.

56047. **О методах обработки данных по сопротивлению разрыву вулканизатов — III, IV, V. Касэ** (ゴム引張強さ測定値のまとめ方について．第3報.第4報.第5報．加瀨滋男），日本ゴム協會誌，Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1954, 27, № 11, 740—746; № 12, 809—817 (япон.; рез. англ.)

Распределение значений сопротивления разрыву подчиняется двойной экспоненциальной зависимости. Применение математич. аппарата, разработанного Либлейном (J. Lieblein, «A new method of analyzing extreme-value data» Washington., 1954), показывает, что предложенные ранее (Часть II см. РЖХим, 1955, 50415) 2 метода выборочного усреднения результатов испытаний 6 образцов, являются практически эквивалентными и дают наименьшие отклонения от средних значений по сравнению с другими методами выборочного усреднения. Эти методы так же, как практически применяемый метод усреднения, предусматривают отбрасывание некоторой части полученных опытных значений. Так как пренебрежение какой-либо частью опытных значений нежелательно, предлагается новый метод определения наивероятнейшего значения сопротивлению разрыву, учитывающий ассиметричный характер распределения этой величины, но использующий результаты всех параллельных испытаний. Вычисляется функция $\Sigma W S_i$ где S_i — единичное значение сопротивления разрыву, W_i — коэфф., характеризующий статистич. вес этого значения. Значение W_i зависит от числа испытывавшихся образцов и положения, занимаемого данным результатом в ряду, где значения S_i расположены в убывающем порядке. Вычисленные с применением метода наименьших квадратов значения W_i приведены для случаев усреднения результатов испытания 3—6 образцов. В тех случаях, когда испытание небольшого числа образцов (5—6) и выборочное усреднение результатов недостаточно для получения результатов с требуемой точностью, повышенной по сравнению с обычными серийными испытаниями, предлагается метод выборочного усреднения результатов большого числа параллельных испытаний резины на сопротивление разрыву, разработанный с учетом асимметрии кривой распределения этого показателя. Отдельные результаты испытаний располагаются в убывающем порядке. При общем числе испытаний n используются лишь 3 результата, номера которых в убывающем ряду имеют значения: $0{,}03\,n$, $0{,}20\,n$ и $0{,}85\,n$. Усреднение осуществляется по ф-ле: $\hat{S} = S_{0,20n} + 0{,}3256\ (y + 0{,}4759)\cdot(S_{0,85n} -$

$-S_{0,03n}$), где $S_{...n}$ — численные значения трех выбранных результатов. При $y = 0{,}5772$ вычисляемые значения $\hat{S}$ характеризуют величину среднего сопротивления разрыву. Подставляя в ф-лу значение $y = 0{,}3665$ и $y = 0$, можно определить соответственно медиану и моду кривой распределения. М. Р.

56048 Д. Учет вязко-пластических свойств резиновых смесей при расчете вальцев. Барш К. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1956

56049 П. Получение дисперсий каучука и изготовление циклокаучуков. Блоу, Попем, Блумфилд (Preparation of rubber dispersions and the manufacture of cyclized rubbers. Blow C. M., Popham F. J. W., Bloomfield G. F.) [Rubber Technical Developments. Ltd]. Англ. пат. 713482, 11.08.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 11, 485—486 (англ.)]

Латекс обрабатывают водн. H_2SO_4 в присутствии поверхностноактивного в-ва неионного или катионного характера в качестве стабилизатора, в регулируемых температурных условиях, так что получается стабилизованная дисперсия циклокаучука. Эту дисперсию добавляют к необработанному латексу, стабилизованному в-вами катионного, анионного или неионного типа, и после коагуляции, промывки и нейтрализации получается смесь циклизованного и обычного каучука. В качестве стабилизаторов дисперсии циклокаучука применяют (2,5% на сухой каучук): цетилтриметиламмонийбромид, лаурилпиридинхлорид или продукт конденсации первичного алифатич. амина с длинной цепью с окисью этилена. В. К.

56050 П. Бромированный сополимер изо- и полиолефина и способ его получения (Brominated isoolefin-polyolefin interpolymer and method of preparing same) [The B. F. Goodrich Co.]. Англ. пат. 701453, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii294 (англ.)]

Для получения каучукоподобных быстровулканизующихся продуктов сополимеры изоолефинов (напр., изобутилена 90—99%) и полиолефинов (напр., изопрена 10—1%) бромируют предпочтительно в CCl_4 до содержания Br 0,5—10 (1—6%) с образованием групп $>CBrCBr<$. Б. Ш.

56051 П. Способ эластификации пластических синтетических каучукоподобных полимерных материалов, содержащих карбоксильную группу, и получаемые эластические продукты. Браун (Method of elasticizing plastic carboxyl containing synthetic polymeric rubbery materials and elastic products produced thereby. Brown Harold P.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2669550, 16.02.54

Готовят смесь из (1) пластич. каучукоподобного полимера, состоящего главным образом из линейной углеродной цепи, к которой присоединены 0,001—0,3 хим. эквивалента (на 100 вес. ч. полимера) связанной группы COOH, напр., полимер алифатич. линейного диена с сопряженными двойными связями, алкилакрилата, или изоолефинов, (2) окиси поливалентного металла и (3) в-ва кислого характера, напр. карбоновой к-ты или ее ангидрида. Окись металла и к-та присутствуют в кол-вах, эквивалентных, соответственно $\geqslant 0{,}5$ и 0,2 связанной COOH. Полученную пластич. смесь нагревают при 50—200° до превращения ее в эластичный полимерный металлокарбоксилат в результате образования соли из катионов окиси металла и связанной COOH пластич. полимера. Б. Ш.

56052 П. Каучукоподобные сополимеры бутадиена-1,3 с полиненасыщенными карбоновыми кислотами. Браун (Rubbery interpolymers of butadiene-1,3 bhydrocaons with polyunsaturated carboxylic acids. Brown Harold P.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2698318, 28.12.54

Для получения указанных сополимеров применяют алифатич. карбоновую к-ту, содержащую по крайней мере две сопряженные двойные связи, причем одна из них находится в α-β-положении по отношению к группе COOH. Сополимер содержит $\geqslant 50$ вес. % бутадиена-1,3. Б. Ш.

56053 П. Стирольные графт-полимеры (Styrene grafted polymers) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Австрал. пат. 165472, 20.11.55

В результате р-ции 3—100 вес. ч. стирола и 100 вес. ч. каучукоподобного бутадиенстирольного сополимера, содержащего 3—50 вес. % связанного стирола, получают каучукоподобный смолистый, нерастворимый в толуоле продукт. Применяется для пластификации полистирола. В. Ш.

56054 П. Мягчитель для синтетического каучука. Имхаузен, Имхаузен (Weichmacher für synthetischen Kautschuk. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Markische Seifen-Industrie o. H. G.]. Пат. ФРГ 920032, 30.09.54 [Rubber Abstrs., 1955, **33**, № 12, 522 (англ.)]

Применяют продукты хлорирования алифатич. высокомолекулярных углеводородов с т. пл. $>85°$. Б. К.

56055 П. Пластификаторы для сополимеров бутадиена с акрилонитрилом и полихлоропрена. Веглер, Эккер (Weichmacher für Butadien-Acrylsäurenitril-Mischpolymerisate und Polymerisate aus Chlorbutadien. Wegler Richard, Ecker Ruprecht) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 922670, 20.01.55

Пластификаторы для указанных полимеров представляют собой продукт конденсации формальдегида и ароматич. соединений (не содержащих OH- или NH_2-групп) в кислой среде, либо продукт взаимодействия этих в-в с избытком формальдегида, сульфонамидами, *о*- или *п*-замещенными фенолами, спиртами, к-тами или высшими алкилпроизводными ароматич. углеводородов. Пример: смесь состава (в вес. ч.): сополимер бутадиена и акрилонитрила (75 : 25) 100, газовая сажа 45, стеариновая к-та 2, S 1,5, ZnO 5 и меркаптобензотиазолдиэтиламид 0,8 дает вулканизат с сопротивлением разрыву 250 *кГ/см²* при удлинении 625%, твердостью по Шору 68 и эластичностью 41%. Пластичность сырой смеси по Дефо 2950. Аналогичная смесь, содержащая 10% низковязкой ксилолформальдегидной смолы, сконденсированной с 30% бензолсульфонамида, имеет пластичность по Дефо 2500, а вулканизат имеет сопротивление разрыву 276 *кГ/см²* при удлинении 530%, твердость по Шору 68 и эластичность 37%. После 24-часового пребывания в бензине при 50° набухание (по весу) для вулканизата, непластифицированного и содержащего 10 и 30% пластификатора, составляет соответственно 12,5, 8,4 и 4,9%. А. Ж.

56056 П. Изготовление резиновых изделий. Джонс, Бауэн (Manufacture of rubber products. Jones F. A., Bowen D. O.) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 722107, 19.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 186—187 (англ.)]

При получении резиновых изделий из латекса желатинированием, в качестве ускорителя вулканизации применяют нерастворимые в воде металлич. соли, по крайней мере, двух различных ди-N-замещ. дитиокарбаминовых к-т. Комбинация 0,1% лупетидиндитиокарбамата Zn (I) и 0,9% (от веса каучука) диэтилдитиокарбамата Zn (II) вулканизует, так же как один I меньше, чем за 1 мин.; смесь равных кол-в I и диметилдитиокарбамата Zn (III) вулканизует за 3 мин., вместо 20 мин. при применении одного III. Б. Ш.

56057 П. Обработка натурального и синтетического каучуков. Шейфер (Treatment of natural and synthetic rubbers. Schafer G.) [United Kingdom Chemicals Ltd]. Англ. пат. 714772, 1.09.54 [India-Rubber J., 1954, **127**, № 18, 31 (англ.)]

Производные резорцина, имеющие в положении 4 или 4 и 6 одну или две замещающих группы, напр. алкил, аралкил, циклоалкил или нафтеновые группы, являются эффективными противостарителями для НК и СК, неизменяющими цвета резины. Они придают вулканизованному и невулканизованному каучуку хорошее сопротивление старению при нормальной и повышенной т-ре и улучшают устойчивость к действию УФ-лучей. Б. Ш.

56058 П. Усовершенствование изготовления микропористых диафрагм (Perfectionnements à la fabrication d'écrans microporeux) [Cie du caoutchouc Manufacturé «Dynamic»]. Франц. пат. 1047137, 11.12.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 7, 601 (франц.)]

Микропористые диафрагмы, применяемые, напр. в аккумуляторах, фильтрах, фильтрпрессах и т. п., состоят из связующего из пластмасс, напр. поливинилхлорида, или НК или СК, сухих адсорбентов, напр. обезвоженного силикагеля, древесной муки и т. п., пластификаторов и наполнителей. Смесь подвергают умеренному прессованию в прессформах и высушивают при 120—180°. Я. К.

56059 П. Теплоизоляционная эластичная прокладка и способ ее изготовления. Зимарик (Heat absorbent resilient pad and method of making the same. Zimarik John). Пат. США 2697679, 21.12.54

Набирают пакет из слоев металлич. сетки с открытыми отверстиями, пропитывают его вулканизующимся эластичным в-вом, не закрывая значительно отверстия сетки, сжимают до заданной толщины между слоями пористой теплостойкой ткани и вулканизуют в сплошную эластичную и пористую массу. Ю. П.

56060 П. Способ изготовления резиновых клише. Ведекинд, Шульц (Verfahren zur Herstellung von Kautschukklischees. Wedekind Karl, Schultz Rudolf) [Metallgesellchaft A.-G.]. Пат. ФРГ 919952, 8.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6650—6651 (нем.)]

В доп. к пат. ФРГ 894120 (РЖХим, 1956, 44856) на сторону подложки из металла или пластмассы, противоположную плоскости изображения, наносят дополнительный слой из каучука, пластмасс или подобных в-в посредством клея или связующего слоя. М. М.

См. также: 54650—54652, 54660, 54695, 56857, 56063, 56072, 56096, 56322, 56804, 56805, 56815

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

56061. Об удельном объеме высокополимеров. Футаба, Фуруути (高分子物質の比體積に就て・二馬秀夫，古市二郎），物性論研究，Буссэйрон кэнкю, 1954, № 71, 51—61 (япон.; рез. англ.)

Проведены дилатометрич. и пикнометрич. измерения нефракционированного полистирола (I) и поливинилового спирта (II) при т-рах 20—100° в расплавленном состоянии и в р-рах. Найдено, что уд. объем I в р-рах практически совпадает с уд. объемом расплавленного I при той же т-ре, вычисленным путем экстраполирования. Уд. объем II в водн. р-рах меньше, чем вычисленный уд. объем расплавленного II и растет с увеличением конц-ии р-ра. Плотность и коэфф. термич. расширения II (в виде пленки) изменяются при растяжении. Полученные данные качественно объяснены природой молекулярного взаимодействия, Точка перехода II, повидимому, имеет место только в аморфной фазе. Плотность, найденная для кристаллитов II, составляет 1,36 *г/см*^{3} при 20°, а коэфф. термич. расширения $(1{,}1\pm0{,}2)\cdot10^{-4}$ *град.*$^{-1}$. Л. П.

56062. Проницаемость и химическая стойкость полиэтилена. Пинский (Polythene permeability and chemical resistance. Pinsky Jules), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 12, 476—478 (англ.)

Исследована проницаемость и хим. стойкость полиэтилена по отношению к различным средам (всего было проверено 80 соединений, в том числе минер. к-ты, щелочи, органич. к-ты, спирты, эфиры, альдегиды, углеводороды, амины и другие в-ва) при 0, 21, 37, 54°, в течение 1 года, а при 74° в течение 4 месяцев. Хим. стойкость определялась путем выдержки соответствующего в-ва в сосуде из полиэтилена и контролировалась по изменению веса, прочности на разрыв и удлинения материала сосуда. Проницаемость характеризовалась потерями в весе образца, изолированного от внешней среды полиэтиленовой пленкой. Приведены результаты опытов, которые предлагается использовать для определения потерь хим. продуктов, упакованных в тару из полиэтилена при хранении. Приведены примеры расчета. С. П.

56063. Литье под давлением модифицированного полистирола.— (Special styrenes. Injection molding—), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 100, 102—106 (англ.)

Приведены основные свойства и технологич. данные по переработке модифицированного полистирола (сополимеры с акрилонитрилом и каучуками), выпускаемого в США. Описаны также методы и режимы переработки и свойства полистирола, наполненного стекловолокном. Е. Х.

56064. Водные дисперсии совместных полимеров хлористого винилидена с хлористым винилом. Гордон Г. Я., Хим. пром-сть, 1954, № 7, 24—26

Исследование термомеханич. свойств сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида на динамометрич. весах В. А. Каргина показало, что полимер, получаемый полимеризацией смеси 60% винилхлорида и 40% винилиденхлорида, обладает миним. т-рой течения. Латекс такого состава (СВХ-1) с добавкой необходимого кол-ва пластификаторов успешно применяют для пропитки волокнистых материалов. Л. П.

56065. Пластигели на основе поливинилхлорида. Делорм (Plastigels vrais à base de chlorure de polyvinyle. Delorme Jean), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 8, 45, 47, 49 (франц.)

Описаны свойства и области применения пластифицированного поливинилхлорида. Т. Ф.

56066. Полимеризация простых виниловых эфиров. Лосев И. П., Федотова О. Я., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 18, 193—197

Исследовалась р-ция полимеризации тривинилглицерина (I) и р-ция сополимеризации I с метилметакрилатом (II). I (т. кип. 58—60°/10—12 *мм*; d_4^{20} 1,024; $n_{19,7}$ 0,4380; бромное число 103) практически не полимеризуется в присутствии перекисей, но образует полимеры в присутствии хлоридов металлов, которые имеют гелеобразную консистенцию, не плавятся, не растворяются в спиртах и частично растворяются или ограниченно набухают в других р-рителях. При совместной полимеризации I с II в блоке (80°, перекись бензоила) образуются сополимеры вязкой, каучукоподобной или твердой консистенции, не растворяющиеся полностью ни в одном из обычных органич. р-рителей, причем значительное кол-во I остается незаполимеризованным. При эмульсионной сополимеризации образуются плавкие сополимеры, растворяющиеся при нагревании в спирте, но выпадающие при охлаждении. Путем фракционирования растворимых полимеров установлено, что в составе сополимера на-

ходится 1 моль I на 7—12 молей II. Сополимеры обладают повышенной теплостойкостью; для сополимера с вес. соотношением I : II = 40 : 60 наблюдается повышенная эластичность в сравнении с полимерным II. З. И.

56067. Прибор для определения пластификатора в листовом полиметилметакрилате. **Хаслам, Гроссман** (An apparatus for detecting plasticiser in polymethyl methacrylate sheet. Haslam J., Grossman S.), Analyst, 1954, **79**, № 937, 238—242 (англ.)

Метод для определения присутствия дибутилфталата в полиметилметакрилате основан на различном поглощении света пластифицированным и непластифицированным полимером. Свет от ртутной лампы проходит через линзу и фильтр и поступает в УФ-спектроскоп, где он освещает флуоресцирующий экран. Испытуемый образец помещается на пути светового пучка и различное поглощение света образцом в зависимости от содержания пластификатора фиксируется спектроскопом. Подробно описана общая схема прибора, рекомендуемого для промышленного использования. При исследовании листов полиметилметакрилата толщиной 3,2 *мм* для непластифицированного образца была обнаружена резкая полоса поглощения при 290 *mμ*, в то время, как образец, содержащий 5% пластификатора, показывал резкое поглощение при 295 *mμ*. По мнению авторов, аппаратура может быть применена для исследования листов толщиной 1,6—19 *мм*. Ю. Л.

56068. Перспективы применения ненасыщенных полиэфирных смол. **Бенке** (Einsatzmöglichkeiten ungesättigter Polyesterharze. Behnke Edith), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 3, 133—138 (нем.)

Описаны свойства и области применения полиэфирных смол. Приведены подробные данные по устойчивости смол к действию к-т, щелочей и органич. р-рителей, а также механич. свойства композиций, наполненных различными видами стекловолокнистых материалов. Кратко охарактеризованы диэлектрич. свойства полиэфирных смол. С. И.

56069. Очерк развития исследований по полиэтилентерефталату. **Изард** (Scientific success story of polyethylene terephthalate. Izard E. F.), Chem. and Engng News, 1954, **32**, № 38, 3724—3728 (англ.)

56070. Опыт прессования полиэфирных смол с использованием предварительно формованных заготовок. **Гёрден** (Praktische Erfahrungen über die Preßtechnik der Polyesterharze insbesondere nach dem Vorformverfahren. Goerden L.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 10, 437—438 (нем.)

Приведены краткие практические сведения по изготовлению изделий, которые предварительно формуют из стеклянного волокна, пропитывают полиэфирной смолой и прессуют. Описаны способы получения заготовки и требования, предъявляемые к стеклянному волокну, характеристики и свойства связующего и вводимых наполнителей, а также режимы прессования и конструкции прессформ. Н. А.

56071. Огнестойкие полиэфиры из гексахлорциклопентадиена. **Робичек, Бин** (Flame-resistant polyesters from hexachlorocyclopentadiene. Robitschek P., Bean C. Thomas), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 8, 1628—1632 (англ.)

Синтетические полиэфирные смолы, получаемые из продуктов присоединения гексахлорциклопентадиена к малеиновому ангидриду, обладают повышенной огне- и водостойкостью по сравнению со смолами, получаемыми из фталевого и тетрахлорфталевого ангидридов. Так как реакционная способность двойной связи в продуктах присоединения низка, для получения пространственных полимеров в состав смолы вводят малеиновую или фумаровую к-ту. Приведены результаты физ.-мех. и хим. испытаний полученных смол. Б. Т.

56072. Некоторые новые типы фенопластов. **Готье** (Quelques nouveaux types de phenoplastes. Gautier J.-G.), Ind. Plast. mod., 1954, **6**, № 3, 66—68 (франц.)

Описаны общие свойства некоторых новых типов пресскомпозиций на основе фенольных смол и каучуков, отличающиеся высокой эластичностью, а также свойства фенольных пресспорошков с древесной мукой, в качестве наполнителя, устойчивых к плесневым грибкам в условиях резких смен т-ры и повышенной влажности. Г. Ф.

56073. Пластмассы из жмыхов сахарного тростника.— (Plastiques et sous-produits agricoles. Résidus tirés de la canne a sucre.—), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 10, 13—14 (франц.)

Смолы, полученные конденсацией фенола со жмыхами сахарного тростника, выпускаются в США под названием «Валит» и представляют собой смесь фенолфурфурольных, фенололигниновых, фенолкетоновых и фенолальдегидных смол. «Валит» — черная масса, размягчающаяся при 60—70°, растворимая в спирте, кетонах и отверждаемая щел. катализаторами, гексаметилентетрамином или альдегидами. Полимеры этого типа обладают большей вязкостью, чем обычные фенольные смолы. Композиция на основе «Валита» и 50% фенольной смолы формуется при 150—175° и уд. давл. 150—700 *кГ/см²*, имеет плотность 1,3—1,4, предел прочности при изгибе 200 *кГ/см²*, теплостойкость 175—200°. «Валит» совместим с бутадиенакрилонитрильным, стиролбутадиеновым и неопреновым каучуком. Подобные смеси применяют в автомобильной и электротехнич. пром-сти, для изделий с повышенной ударной вязкостью. Стеклотекстолит, изготовленный на связующем, содержащем 40% «Валита», имеет сопротивление изгибу 24 *кГ/мм²*. Щел. р-ры смол подобного типа применяются как клеи для фанеры. И. Р.

56074. Полиорганосилоксановые смолы для прессматериалов. **Хомейер, Престон, Касапулла, Бикман** (Silicone molding resins. Homeyer H. N., Preston J. H., Casapulla S., Beekman E. M.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 11, 2349—2354 (англ.)

Исследовались свойства пластич. масс на основе полиорганосилоксанов. Кремнийорганич. смолы (КС) для прессматериалов имеют сложную пространственную структуру и отверждаются под действием т-ры и катализаторов. Пресскомпозиция на основе КС имеет следующий типичный состав (в %): 35—40 смолы DC 2104, 58,5—63,5 диатомита С—270, 1 триэтаноламина и 0,5 нафтената Sr. В качестве наполнителя может также использоваться стекловолокно. Пределы прочности пластмасс на основе КС после 48 час. термообработки при 200° характеризуются следующими данными (в *кГ/см²*); при растяжении 280; при сжатии 980—1540; при статич. изгибе 203; при статич. изгибе после 9 мес. старения при 284—357°. Большинство пластич. масс на основе КС требует обязательной термообработки после прессования, однако в настоящее время некоторые КС полностью отверждаются в прессформе (20 мин. при 177°) и приобретают оптимальную прочность. Отверждение в этих условиях проходит практически полностью, так как кол-во экстрагируемых толуолом в-в (24 часа при т-ре кипения) из отпрессованного образца составляет ∼1,75 вес. %, а для образца, прошедшего термообработку (16 час. при 200°), ∼0,1 вес. %. Быстроотверждающиеся композиции были использованы для изготовления штепсельных разъемов военного образца. Приводятся описание методики и результаты испытаний штепсельных разъемов и отмечаются лучшие характеристики кремнийорганич. пластич. масс в сравнении с органическими. А. Ж.

56075. Продукты сульфирования полимеров стирола и винилтолуола. Рот (Sulfonation products from polymers of styrene and vinyltoluene. Roth H. H.), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 11, 2435—2439 (англ.)

Водорастворимые продукты сульфирования полистирола благодаря своей низкой цене могут найти применение в качестве загустителей, пропитывающих и клеящих материалов и аппретур в текстильной промсти. Эти продукты можно получать в виде белых порошков, растворимых в холодной воде. Были исследованы три метода сульфирования полимеров: обработка р-ра полистирола в CCl_4 р-ром SO_3 в CCl_4; обработка р-ра полистирола в CCl_4 (в эмалированном автоклаве) под давлением жидким SO_2 с добавкой SO_3; такая же обработка при —10° в открытом сосуде. Сульфирование при низкой т-ре снижает кол-во поперечных связей в конечном продукте. Высокие т-ры и конц-ии способствуют образованию сульфонов, вызывающих появление поперечных связей в цепях сульфированного полистирола. При большом кол-ве поперечных связей получаются только набухающие в воде продукты. Сульфированный продукт контролируется по вязкости 0,5%-ного водн. р-ра, нейтрализованного 1 н. р-ром NaOH до pH 7. Измерение вязкости производят в вискозиметре Брукфильда, который лучше характеризует качество сульфированных продуктов, чем вискозиметр Оствальда. Кроме образования поперечных связей, на повышение вязкости влияет увеличение мол. веса исходного полистирола. Сульфированию подвергался также сополимер стирола с винилтолуолом (1 : 1). Вязкость водн. р-ров сульфированного сополимера была несколько меньше вязкости р-ров сульфированного полистирола при одинаковых мол. весах исходных полимеров. С. Ш.

56076. Изучение смол из фурфурилового спирта. (Сообщение 2). О присутствии фурфуриловых эфиров в первоначальном продукте конденсации. Сёно, Хатияма (フルフリルアルコール樹脂に關する研究・第2報. 初期縮合物中のフルフルエーテル類の存在について. 庄野利之, 八浜義和), 工業化學雑誌, Kôгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 3, 206—207 (япон.)

Первоначальный продукт конденсации фурфурилового спирта содержит простые фурфуриловые эфиры и при отверждении выделяет формальдегид. Было также замечено, что если при отверждении первоначального продукта добавить формальдегид, то тем самым можно ускорить отверждение. По изменению вязкости была вычислена теплота активации р-ции конденсации, оказавшаяся равной 20 000 *кал*. Высказаны предположения о механизме образования формальдегида. Л. Л.

56077. Фурановые смолы. Мак-Дауалл, Льюис (Furan resins. McDowall R., Lewis P.), Trans. and J. Plast Inst., 1954, **22**, № 49, 189—204 (англ.)

Конденсация фурфурилового спирта (I) в начальной стадии идет за счет р-ции OH-группы с α-атомом H соседней молекулы. Наряду с этим процессом могут реагировать OH-группы соседних молекул с образованием простого фурфурилового эфира и ди-2-фурилметана с одновременным выделением CH_2O. Отверждение до неплавкого состояния может идти либо за счет поперечного связывания цепей выделяющимся формальдегидом, либо за счет раскрытия двойных связей. На практике фурановые смолы иногда получают из смеси I и 25—30% фурфурола, введение которого умеряет скорость поликонденсации. Описаны также основные особенности произ-ва фурановых смол, их свойства и области применения. Л. П.

56078. Исправление к статье: «Фурановые смолы». Мак-Дауалл, Льюис (Corrections. McDowall R., Lewis P.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, **23**, № 53, 235 (англ.)

См. пред. реф.

56079. Стойкость эластичных сополимеров к действию грибков. Стал, Пессен (Funginertness of internally plasticized polymers. Stahl William H., Pessen Helmut), Mod. Plast., 1954, **31**, № 11, 111—112 (англ.)

В отличие от полимерных композиций, содержащих пластификаторы и подверженных действию грибка, многие эластичные сополимеры, не содержащие пластификаторов и обладающие эластичностью за счет менее плотной упаковки цепей, устойчивы к поражению грибком. П. П.

56080. К структурной химической пластификации пленкообразующих производных целлюлозы. Шленкер (Zur strukturellen chemischen Plastifizierung filmbildender Celluloseverbindungen. Schlenker Felix), Chemiker-Ztg, 1953, **77**, № 24, 819—822 (нем.)

Получены препараты ацетофталата целлюлозы действием на растворимую в ацетоне ацетилцеллюлозу фталевого ангидрида при 150—160° в присутствии муравьиной (препарат I) или щавелевой (препарат II) к-т. Очистка I и II производилась осаждением водой из ацетоновых р-ров или промывкой водой при 100°. Наибольшее содержание связанной фталевой к-ты (III) (52,8%) в I получено при соотношении 5,5 моля фталевого ангидрида на один остаток целлобиозы. I содержит значительное кол-во III связанной только побочными валентностями (легко отщепляемой даже 10%-ной CH_3COOH или нагреванием с водой), и способен давать водорастворимые соли со щел. металлами и нерастворимые соли со щел.-зем. металлами. Водн. щелочь частично омыляет I с отщеплением как лабильно связанной III, так и большей части связанных ацетильных групп (16,7% из 21,3%); образующийся гидролизат (содержание III 43%) нерастворим в щелочах и органич. р-рителях, обладает нейтр. р-цией и весьма стоек к омылению, что объясняется межмолекулярными сшивками. Большая часть связанной в виде нейтр. эфиров III находится по месту глюкозидных O-мостиков. Во II не содержится III, связанной побочными валентностями и легко отщепляемой, вся III связана главными валентностями в кислые эфиры. Начало см. РЖХим, 1955, 4794. Л. П.

56081. Разложение путем окисления пластификаторов типа простых — сложных эфиров. Дьюк, Гладстон (Décomposition par oxydation des plastifiants du type ether — ester. Duke B. W., Gladstone M. T.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 1, 28 (франц.)

При нагревании ди-2-бутоксиэтилового эфира адипиновой к-ты при 149° в присутствии воздуха потери в весе достигают 47% за 1 час и 92% за 5 час. При нагревании в вакууме потери в весе не наблюдается. При барботировании воздуха образуется перекись, которая затем переходит в к-ту. Подобные процессы могут протекать и при использовании этих эфиров в качестве пластификаторов для винильных полимеров. Пластификатор, превращаясь в к-ту, может вызывать разрушение полимера. Т. Ф.

56082. Увеличение производительности машины для литья под давлением. Барто (Plasticeercapaciteit van de injectiemachine. Bartoo O. F.), Plastics, 1953, **6**, № 12, 550—553 (голл.)

Описана конструкция машины для литья под давлением, которая представляет собой объединенный агрегат из литьевой машины и червячного пресса. Плунжером литьевой машины являются два червяка, которые совершают в цилиндре вращательное и возвратнопоступательное движение. У одной из моделей машины для литья под давлением с производитель-

ностью обычного цилиндра 27 *кг/час* после замены плунжера на червячный пресс производительность возросла до 63 *кг/час*, а вес изделий за 1 цикл литья увеличился с 280 *г* до 900 *г*. Л. П.

56083. Глубокая вытяжка листов из пластмассы. Ито (プラスチックス板材の深絞り加工. 伊藤勝彦), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 7, 7—14 (япон.)

Обзор, посвященный описанию формования листов из пластмассы методом глубокой вытяжки, и краткое описание аппаратуры, используемой для этой цели. Библ. 12 назв. В. И.

56084. Толь и рулонные изоляционные материалы. Войцеховский (Papa i artykuly izolacyjne w rolach. Wojciechowski Fryderyk), Mater. budowl., 1954, **9**, № 5, 130—132 (польск.)

Качество картона для изготовления толя улучшается с увеличением содержания в нем волокон шерсти и уменьшением его влажности. При влажности ⩾8% затрудняется пропитка и уменьшается сопротивление разрыву; для снижения влажности материал сушат в сушилках или напыляют горячую пропиточную массу на лицевую сторону картона перед пропиткой. Для улучшения стойкости толя против гниения к картону добавляют соответствующие в-ва. Добавка значительного кол-ва шлаковой шерсти к бумажной массе увеличивает впитываемость получаемого картона; добавка 25% стеклянной ваты создает хорошую структуру и увеличивает сопротивление разрыву (свыше 4 *кГ* при ширине полоски 15 *мм*, впитываемость антраценового масла 138%, содержание золы 33%); стеклянная пряжа придает кровельному толю большее сопротивление разрыву и делает его хорошим материалом для изоляции мостов и других объектов, подверженных гниению. Добавка к покровной массе асбеста, инфузорной земли или, что лучше, сланцевой пудры уменьшает ломкость и растекаемость покрытия. В произ-ве пропитанных тканей джутовую ткань можно с успехом заменить тканью на основе пеньки. Представляет также интерес изготовление толей с прокладкой из металлич. фольги или пластич. масс. В. Л.

56085. Производство линолеума. Фриц (Linoleumfabrikation. Fritz Felix), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 4, 103—107 (нем.)

Описана история развития произ-ва линолеума и приведены технико-экономич. характеристики современной технологии изготовления и применения линолеума. И. Р.

56086. Прессматериалы с древесным наполнителем. Риттер (Spanholz-Preßmassen. Ritter E. J.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 8, 329—332 (нем.)

Приведен обзор развития произ-ва прессматериалов с древесными наполнителями, кратко описаны схемы произ-ва прессматериалов и приведена классификация древесных наполнителей. Т. И.

56087. Пленки из пластиков и бумаги, покрытой слоем пластиков, для упаковки химических продуктов. Хаген (Kunststoff-Folien und Kunststoffbeschichtete Papiere zur Verpackung chemischer Erzeugnisse. Hagen Gustav), Chem.-Ingr.-Techn., 1954, **26**, № 10, 548—554 (нем.)

Обзор свойств и областей применения указанных пленок в качестве упаковочного материала для хим. пром-сти. Подробно приведены физ. свойства, влагопроницаемость в хим. стойкость 23 видов упаковочных пленок. Н. А.

56088. Два новых пенопласта. Бедюно (Deux nouveautés dans le domaine des composés plastiques alvéolaires. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1203, 272—273 (франц.)

Кратко описаны свойства гранулированного полистирола, содержащего порообразователь, который используется для получения пенопластов путем вспенивания в форме при 110—135°. Описаны также пенопласты на основе полиэфиров из гликоля и адипиновой к-ты и диизоцианатов, выпускаемые под названием «Пермафоам». Н. А.

56089. Пенопласты на основе изоцианатов (Isocyanate. Foaming plastics), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1А, 179, 182, 184 (англ.)

Пенопласты получают из алкидных смол (с кислотным числом 14—50) и алифатич. или ароматич. полиизоцианатов, смешивая исходные в-ва и вспенивая смесь в форме. При работе с изоцианатами следует учитывать сильное слезоточивое действие этих в-в (содержащих ⩽6 атомов С). Удаление паров из рабочего помещения производят, добавляя NH_3. При поражении кожи, последнюю немедленно промывают CH_3OH и затем водой с мылом. Приведены технологич. режимы произ-ва и свойства получаемых материалов. Л. П.

56090. Значение величины pH в клеях. Коннели (pH in glue. Connelly H. H.), Veneers and Plywood, 1954, **48**, № 10, 23 (англ.)

Рассмотрено значение величины pH в клеях для дерева и указано, что pH клея для дерева должен быть не менее 2,5, так как при более низких значениях pH прочность древесного волокна со временем быстро падает. Л. П.

56091. Семь с половиной лет испытаний прочности склейки фанеры. Найт, Ньюалл (Seven and a half years of durability tests on adhesives in plywood. Knight R. A. C., Newall R. J.), Wood, 1954, **19**, № 7, 287—290 (англ.)

Проводились длительные испытания буковой фанеры, склеенной различными клеями в следующих условиях: хранение фанеры в нормально отапливаемом помещении; хранение под открытым небом; хранение под навесом с периодическим (раз в месяц) кратковременным погружением в воду; длительное пребывание в воде в открытом сосуде. Приведены результаты испытаний фенольных, резорциновых, карбамидных, меламиновых, казеиновых и животных клеев и силиката натрия. Оценка качества склейки после испытаний проводилась в основном визуально. С. С.

56092. Эпоксидные смолы как клеи.— (Epoxy resins as adhesives.—), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 1, 27 (англ.)

Приведены характеристики клея на основе смолы «эпифен X-823» и клея «эпикот-6», содержащего в качестве отвердителя диэтиламинопропиламин (6% от клея, жизнеспособность 4 часа при ~20°) или диэтилентриамин (8% от клея, жизнеспособность 30 мин. при ~20°). Полное отверждение склейки происходит в течение 7 суток при ~20°; через 24 часа достигается 25% конечной прочности склейки. При 95° отверждение завершается через 45 мин. Образцы из Al толщиной 1,6 *мм*, склеенные при контактном давлении клеем «эпикот-6» имели предел прочности на сдвиг при 25, 80 и —55° для швов холодного отверждения соответственно 126, 28 и 56 *кГ/см²*, а для швов горячего отверждения при тех же т-рах 266, 87 и 189 *кГ/см²*. После длительной выдержки (7 дней) склеенных образцов в воде, этиленгликоле, углеводородных р-рителях и антифризе прочность склейки практически не меняется. Л. П.

56093. Получение клеевых соединений высокой прочности в производственных условиях. Берри (Production gluing of high strength joints. Berry Foster W.), J. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 5, 303—305 (англ.)

Для обеспечения высокопрочной склейки твердого клена необходимо соблюдать следующие условия: разброс по влажности отдельных листов в пакете не дол-

жен превышать 2%; листы должны тщательно обрабатываться механически; склейку необходимо осуществлять мочевиноформальдегидным клеем при нагревании ВЧ-токами со строгим соблюдением режима. Кол-во дефектных склеек при соблюдении указанных требований составляет 0,2—0,4%. И. Р.

56094. Сварка пластических масс горячим газом. Свойства материалов и применяемое оборудование. Части I, II, III. Коннорс (Hot gas welding of plastics. Properties of materials and welding equipment. Parts I, II, III. Connors F. L.), Austral. Plastics, 1954, **10**, № 105, 6, 7—9, 11—14; № 106, 6—9, 11—15; № 108, 6—12 (англ.)

Часть I. Приведены основные свойства промышленных марок полиэтилена и конструкции сварочных горелок. Описаны методы присоединения горелок к баллону со сжатым газом и методы регулировки подачи воздуха. Приведены результаты испытаний некоторых промышленных сварочных горелок и охарактеризована зависимость т-ры выходящего газа от давления в линии, диаметра насадки и напряжения на электрич. нагревателе. Кратко описано устройство горелки, в которой подаваемый воздух нагревается с помощью пламени.

Часть II. Приведены различные конструкции сварных швов и описаны технологич. приемы, применяемые при их изготовлении. Даны основные характеристики механич. прочности сварных узлов в обычных условиях и после действия координирующих в-в.

Часть III. Приведены стандартные размеры выпускаемых в США труб из полиэтилена и поливинилхлорида и области их применения. Приведены графики и таблицы, позволяющие определить допустимое рабочее давление для цельнотянутых и сварных труб различного диаметра в интервале т-р от 20 до 60°. Применение труб из поливинилхлорида ограничивается в связи с возможной токсичностью, связанной с присутствием некоторых стабилизаторов. Н. А.

56095. Некоторые данные о новых изоляционных материалах. Нигг (Quelques données sur les dernières matières isolantes diélectriques. Nigg H.), Bull. Assoc. suisse électriciens, 1954, **45**, № 22, 923—928 (франц.; рез. нем.)

Обзор свойств современных электроизоляционных материалов — полиорганосилоксанов, полиэтилена, пенополиэтилена, политетрафторэтилена и гостафлона, и областей их применения в электро- и радиотехнике. Библ. 9 назв. Т. Ш.

56096. Использование полиорганосилоксанов в морском электрооборудовании. Уокер, Ван-Лир (Silicones in naval shipboard electrical equipment. Walker H. P., Van Lear G. M.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 11, 2345—2348 (англ.)

Полиорганосилоксановая изоляция благодаря высокой водо- и теплостойкости находит большое применение для изготовления морского электрооборудования. Полиорганосилоксановый каучук (ПК) используется для изготовления изоляции силовых и осветительных кабелей и для изоляции кабелей систем управления. Нанесение изоляции на жилы кабеля может осуществляться либо экструзией, либо путем использования резиностеклоткани на основе ПК. Основным недостатком ПК является медленная вулканизация, однако теперь время вулканизации ПК, нанесенного на жилу кабеля, составляет ~30 сек., что позволяет изготовлять кабель с достаточной скоростью. Использование резиностеклоткани в произ-ве кабелей позволяет снизить размеры и вес кабеля примерно на 30%, что составляет экономию в весе ~9 *т* для миноносца и ~100 *т* для крупного авианосца. В морском флоте США установлено ~5200 *км* кабеля (или ~24400 *км* отдельных кабельных жил) с кремнийорганич. изоляцией. Применение кремнийорганич. изоляции для различного электрооборудования морского исполнения повышает надежность работы оборудования и позволяет повысить рабочую т-ру изоляции до 200°. Превышение рабочей т-ры на каждые 12° сокращает термич. «жизнь» изоляции в ~2 раза. Для получения высококачественной изоляции перед пропиткой оборудования необходима тщательная сушка при 150—200° для удаления влаги. Для предупреждения размягчения предыдущих покрытий при действии р-рителей время пропитки должно быть минимальным. Кол-во пропиток должно быть не менее трех. Не рекомендуется также использовать полиорганосилоксаны воздушной сушки для покрытия обмоток. Следует учитывать, что полиорганосилоксановые смолы при т-ре ~150° и выше выделяют некоторое кол-во летучих, которые увеличивают износ щеток и загрязняют поверхность коллектора. Стеклолакоткань на основе полиорганосилоксанов следует применять с известной осторожностью. Лучшие результаты дает стекломикалента или резиностеклолента. Использование электрооборудования с кремнийорганич. изоляцией в морском флоте США характеризуется следующими данными: 406 генераторов (от 60 до 1500 *квт* каждый) общей мощностью 150 000 *квт*; 2069 трансформаторов (от 7,5 до 37,5 *ква* каждый) общей мощностью 26 700 *ква*; 1882 мотора для надводного флота (от 1 до 125 *л. с.* каждый) общей мощностью 42 000 *л. с.*; 338 моторов для подводного флота (0,75—55 *л. с.* каждый) общей мощностью 3098 *л. с.* А. Ж.

56097. Нагревание инфракрасными лучами в производстве пластмасс.— (Infra-red heating in plastics processing.—), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 12, 471—475 (англ.)

Описаны установки для нагревания термопластов и фенольных пресспорошков ИК-лучами при переработке их в изделия. С. П.

56098. Теория работы адиабатического червячного пресса. Мак-Келви (Theory of adiabatic extruder operation. McKelvey James M.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 4, 660—664 (англ.)

Дан математич. анализ работы адиабатич. червячного пресса, основанный на предположении, что все тепло, получаемое материалом, образуется за счет работы шнека. Червячный пресс, работающий адиабатически, позволяет нагревать материал равномерно до высокой т-ры и работать с большими скоростями подачи. Приведены методы расчета режима работы адиабатич. червячного пресса и графически изображена зависимость изменения т-ры от скорости подачи материала. С. П.

56099 П. Полимеризация в суспензии. Грим (Suspension polymerization. Grim John Marshall) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2673194, 23.03.54

Мономеры, содержащие этиленовые связи, полимеризуют в водн. суспензии, стабилизированной мелкодисперсными трудно растворимыми в воде солями ортофосфорной к-ты и металлов, карбонаты которых незначительно растворимы в воде. Стабилизирующее действие фосфатов улучшается при введении поверхностноактивных в-в анионного характера в кол-ве 0,0005—0,05% от общего веса суспензии. Б. К.

56100 П. Полимеры ненасыщенных соединений и способ их производства (Polymères de composés non saturés et leur procédé de fabrication) [Dunlop Rubber Co., Ltd, Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1041319, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10353 (нем.)]

Ненасыщенные полимеризуемые соединения (винилацетат, акрилонитрил, метилакрилат, стирол, бутадиен, изопрен, винилхлорид) медленно вводят при непрерывном перемешивании в водн. полимеризационную среду при таких т-ре и давлении, при которых пары частично испаряющегося ненасыщ. соединения быстро улетучиваются из реакционной среды; эти пары удаляют из реактора и после конденсации возвращают в процесс для повторного использования. Так, в нагретую до 100° смесь (в вес. ч.) 275,5 воды, 1,5 $(NH_4)_2S_2O_8$, 2 $NaHCO_3$, 15 камеди из акации и 6 продукта р-ции полиэтиленгликоля с олеиловым спиртом вводят при медленном перемешивании (0,75 об/мин) 30 вес. ч. винилацетата; улетучивающийся винилацетат конденсируют и возвращают в запасной реактор. Спустя 20 час., получают высоковязкую тонкую дисперсию. Пленки из таких полимеров по сравнению с пленками из полимеров, полученных обычными методами, отличаются повышенной влагостойкостью, хорошим блеском и прозрачностью. Я. К.

56101 П. Метод эмульсионной полимеризации ненасыщенных соединений. Никодемус, Керн, Хейне (Verfahren zur Emulsionspolymerisation ungesättigter Verbindungen. Nicodemus Otto, Kern Werner, Heine Friedrich) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals meister Lucius and Brüning]. Пат. ФРГ 894621, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4498 (нем.)]

Указанную полимеризацию с повышенным выходом полимера проводят в присутствии молекулярного O_2 и восстановителей с эмульгирующими свойствами. Напр., стирол полимеризуют в водн. р-ре парафинсульфокислого Na в присутствии парафинсульфиновокислого Na под давлением очень чистого N_2 и воздуха. З. З.

56102 П. Способ производства эмульсионных полимеров. Деннштедт, Граулих, Логеман, Беккер (Verfahren zur Herstellung von Emulsionspolymerisaten. Dennstedt Ingofroh, Graulich Wilhelm, Logemann Heino, Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 906017, 8.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8234 (нем.)]

Способ эмульсионной сополимеризации бутадиенов или их смесей с винильными соединениями отличается определенным порядком введения мономеров, благодаря которому получаемые сополимеры приобретают новые свойства. З. И.

56103 П. Полимеризация винильных соединений. Хоэнштейн (Polymerization of vinyl compounds. Hohenstein Walter P.). Канад. пат. 501209, 6.04.54

Способ полимеризации или сополимеризации винильных соединений (стирола) в суспензии отличается тем, что полимеризацию проводят в присутствии стабилизатора — тонкодисперсного $Ca_3(PO_4)_2$, при соотношении мономер : вода $< 1:1$. А. Ж.

56104 П. Способ получения смешанных полимеров стирола. Уэсп (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymeren von Styrolen. Wesp George L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 889228, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4498 (нем.)]

Смешанные полимеры стирола с повышенной твердостью, прочностью на изгиб при нагревании и улучшенными диэлектрич. свойствами получают путем полимеризации смеси 32—42 вес. % α-метилстирола и 58—68 вес. % стирола в водн. эмульсии с $K_2S_2O_8$ при 80—110° в течение 4—12 час. З. И.

56105 П. Приспособление для листов из полиизобутилена. Лёблейн (Anordnung an Folien aus Polyisobutylen. Löblein Fritz). Пат. ГДР 7189, 15.04.54

Для сохранения клейкости листов из полиизобутилена, не содержащего наполнителей, при транспортировании в свернутом в рулоны или сложенном виде, части поверхности, подлежащие в дальнейшем сварке, покрывают легко удаляемым защитным слоем, в частности содержащим пластификаторы полистирольным или полиамидным лаком; остальные части поверхности лишают клейкости обычными методами. Для облегчения удаления лакового слоя с защищенной поверхности в лак можно вводить жидкости, несовместимые в течение продолжительного времени с лаковой основой, напр. гидроксилсодержащие в-ва (триэтаноламин). Я. К.

56106 П. Способы получения растворов полимеров хлортрифторэтилена. Спранг, Гантер (Verfahren zur Herstellung von Lösungen von polymerem Monochlortrifluoräthylen. Sprung Murray M., Guenther Frederick O.) [General Electric Co.]. Пат. ФРГ 894161, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2719 (нем.)]

Растворителями для политрифторхлорэтилена являются ароматич. углеводороды, как, напр., псевдокумол, мезитилен, *трет*-бутилбензол, *п-трет*-бутилтолуол, β-метил- или α,β-диметилнафталин, диамилдифенил, амилдифенил, α-метил-*п*-метилстирол, *п*-цимол, дистирол, 1,4-ди-*трет*-бутилбензол, смеси алкилированных бензолов (из каменноугольных дистиллатов и нефтяных фракций) или смеси перечисленных выше р-рителей с ксилолом, метилэтилбензолом и тетраметилбензолом. Полученные р-ры употребляются для покрытия стеклянных тканей, пряжи, асбестовой ткани, асбестового волокна, слюды и электрич. проводников, а также для изготовления пластич. масс. М. В.

56107 П. Способ сополимеризации винилхлорида и винилиденхлорида. Ле-Февр, Молл (Method of copolymerizing vinylidene chloride and vinyl chloride. Le Fevre Walter J., Moll Harold W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2640050, 26.05.53

Исходные мономеры, содержащие $\geqslant 80\%$ смеси винилхлорида (I) и винилиденхлорида (II) в соотношении 35—70 вес. % II и соответственно 30—65 вес. % I, полимеризуют в водн. эмульсии в закрытом аппарате до превращения в полимер 10—60% исходной смеси мономеров, о чем можно судить по снижению давления в полимеризаторе до 0,14—0,84 *ат*. В реактор затем вводят сразу такое кол-во II, чтобы суммарно в смеси на 65—95 ч. II приходилось 5—35 ч. I. Полимеризацию продолжают до превращения в полимер 80—90% мономеров, после чего выделяют полимер из реакционной смеси. С. Ш.

56108 П. Метод коагуляции дисперсий поливинилхлорида (Procédé pour le traitement de dispersions aqueuses de chlorure polyvinylique) [Chemische Werke Huls, G. m. b. H.]. **Франц. пат.** 1036147, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6114 (нем.)]

Водные дисперсии поливинилхлорида коагулируют метанолом или другой жидкостью, смешивающейся с водой и имеющей коагулирующую способность, как у спирта; получаемый коагулят не содержит электролитов и эмульгатора. З. З.

56109 П. Композиция из виниловых смол. Ричард (ビニル樹脂組成物. リチャード) Япон. пат. 1092, 13.03.53

Композиция содержит 100 ч. виниловой или винилиденовой смолы, имеющей в своем составе хлор или бром, 0,1—0,4 ч. триэтил-(гексилмалеината) свинца и 0,75—5 ч. дибутилдифенилолова. Композиция обладает хорошей термостабильностью. А. Ж.

56110 П. Формованные изделия из поливинилхлорида и способ их производства. Клинг (Shaped articles from vinylchloride polymers and a process

of producing same. Kling August) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.). Пат. США 2685534, 3.08.54

Изделие имеет покрытие из немодифицированного высокомолекулярного линейного полиамида, соединенное с материалом изделия, внешняя поверхность которого состоит из поливинилхлорида, содержащего мягчитель, и соединена с покрытием через промежуточный связующий слой из смеси немодифицированного высокомолекулярного линейного полиамида с поливинилхлоридом, содержащим мягчитель. И. Б.

56111 П. Аллилполивинилацетат. Исида, Нагасима (Allyl polyvinyl acetate. Ishida Eikichi, Nagashima Ginzo). Япон. пат. 3844, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 9107 (англ.)]

Смесь из 480 ч. $CH_2=CHCH_2COOH$, 15 ч. перекиси бензоила и 2 ч. CCl_4 нагревают 5—7 час. при 120—150° в автоклаве в атмосфере N_2, продукт р-ции разбавляют 2 объемами бзл. и промывают р-ром $NaHCO_3$ и NaCl и водой. После отгонки бзл. получают 380 ч. поливинилуксусной к-ты, которую кипятят с 290 ч. $CH_2=CHCH_2OH$ и 10 ч. n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в среде 500 ч. бзл. с непрерывным удалением реакционной воды и низкокипящей фракции; в результате получают 540 ч. аллилполивинилацетата. Я. К.

56112 П. Сополимеры метилметакрилата (Methyl methacrylate copolymers) [Rohm und Haas Ges.]. Англ. пат. 698193, 7.10.53 [Paint Manufact., 1953, **23**, № 11, 385 (англ.)]

Сополимеры метилметакрилата с улучшенной теплостойкостью могут быть получены путем взаимодействия метилметакрилата с двумя типами соединений «а» и «б», образующих в полимере связи соответственно по побочным и по главным валентностям. Кол-во «а» = 5—35%, «б» = 0,1—10%, но «а»>«б» и оба могут присутствовать в образовавшемся сополимере. Приведены различные реакционные смеси. К. Б.

56113 П. Способ получения поливинилового спирта, не растворимого в холодной воде. Берг (Verfahren zur Herstellung von in kaltem wasser unlöslichen Polyvinylalkoholen. Berg Herbert) [Wacker Chemie G. т. b. H.]. Пат. ФРГ 898811, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5408 (нем.)]

Патентуется способ получения не растворимого в холодной воде поливинилового спирта, который в виде водн. пасты (незначительно растворимой и набухающей при ~20°) перерабатывают при нагревании, напр., при кипячении в смеси с водой, смешанной с летучими, нерастворяющими в-вами, такими как спирты или кетоны. Пленки и покрытия получают окунанием. З. И.

56114 П. Метод получения смешанных полимеров. Фикенчер, Херле (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. Fikentscher Hans, Herrle Karl) [Badische Anilin und Soda-Fabrik I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»]. Пат. ФРГ 870034, 9.03.53 Chem. Zbl., 1953, **124**, № 40, 6578 (нем.)]

Смешанные полимеры получают при полимеризации аллилового спирта или его α- и β-замещ. производных с акриловыми соединениями в присутствии перекисей. Исходными продуктами служат α-метилаллиловый спирт или β-хлораллиловый спирт и метиловый эфир акриловой к-ты или метиловый эфир метакриловой к-ты. Сополимеры применяют в качестве клеев, покрытий или аппретур. З. З.

56115 П. Получение поливиниларoматических ацеталей и пигментов из них. Ланц, Скофилд (Manufacture of polyvinyl aromatic acetals and pigments therefrom. Lantz Louis Amédée, Schofield Arthur) [The Calico Printers' Association Ltd]. Пат. США 2668803, 9.02.54

Смешивают 1—20%-ный водн. р-р поливинилового спирта, содержащего ⩾35% незамещ. OH-групп, с альдегидом бензольного или нафталинового ряда в соотношении не меньше 0,1 моля альдегида на 1 моль спирта. При этом образуется ацеталь, который нерастворим и немедленно выпадает. Р-цию проводят в присутствии катализатора при т-ре выше т-ры замерзания р-ра, но примерно на 20° ниже т-ры размягчения образующегося ацеталя; альдегид поддерживают в тонкодисперсном состоянии. Полученный тонкодисперсный твердый поливиниларoматич. ацеталь выделяют из реакционной смеси. В. У.

56116 П. Получение листов, пленок и подобных изделий (Verfahren zur Herstellung von Folien, Filmen und plattenförmigen Gebilden) [Röhm and Haas G. m. b. H.]. Швейц. пат. 291823, 1.10.53] [Chimia, 1954, 8, № 4, 102 (нем.)]

Указанные изделия получают из сополимера метилметакрилата с 5—35% компонентов, способных образовывать поперечные связи за счет побочных валентностей и 0,1—10% компонентов, образующих поперечные связи за счет главных валентностей. И. Б.

56117 П. Способ получения листовых материалов (Verfahren zur Herstellung von folienartigen Werkstoffen) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius and Brüning]. Швейц. пат. 293441, 16.12.53 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 102 (франц.)]

Для получения изделий в виде листов применяют смесь наполнителя, водн. дисперсии поливинилового эфира и в-ва с гидрофобным действием. И. Б.

56118 П. Способ получения пластических масс. Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung von Kunstmassen. D'Alelio Gaetano F.) [Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft]. Пат. ФРГ 903862, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4737 (нем.)]

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что сложный виниловый эфир (с функциональностью ⩾2) полимеризуют вместе с ненасыщ. простым эфиром (с функциональностью >2). Полученный продукт гидролизуют или ацеталируют и обрабатывают соединением, содержащим активную группу =C=O, напр. кетоном, альдегидом или их смесью, также в присутствии соединений, способных к образованию смол при р-ции с ацеталирующими в-вами или независимо от них. В качестве добавок применяют фенолы, мочевину и их производные. Напр., сополимер винилацетата, диаллилового эфира и CH_2O ацеталируют с помощью CH_3COOH в присутствии HCl. Получается жесткая смола для прессованных изделий. М. А.

56119 П. Способ получения полимеров акрилонитрила. Станин, Кувер, Дикки (Process for preparing polymers of acrylonitrile. Stanin Theodore E., Coover Harry W., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2629712

Способ состоит в том, что акрилонитрил полимеризуют в водн. р-ре, в котором отсутствуют соединения тяжелых металлов. Реакционная среда содержит 70—100 вес. % акрилонитрила (от общего веса всех моноолефиновых мономеров), инициатор полимеризации (персульфат), к-ту, содержащую только атомы P, O и H для поддержания pH среды в пределах 1—3 и растворимое в воде соединение серы, напр. сульфит, бисульфит, сульфид или тиосульфат щел. металла или NH_4, H_2S или SO_2. И. Р.

56120 П. Способ полимеризации амидов акриловой кислоты, в частности N-дизамещенных амидов акриловой кислоты. Джонс (Verfahren zum Polymerisieren von Acrylsäureamiden, insbesondere N-disubstituierten Acrylsäureamiden. Jones Giffin

D.) [General Aniline u Film Corp.]. Пат. ФРГ 894321, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4498 (нем.)]

Способ полимеризации амидов акриловой к-ты, в частности N-дизамещ. амидов акриловой к-ты, отличается тем, что амид образует с электронакцептором (BF_3) первоначально комплексное соединение, которое затем полимеризуется в присутствии катализатора полимеризации. В качестве исходного продукта служит N-метил-N-β-этанол- или N-диэтиламид метакриловой к-ты. Полимеры применяют для водоустойчивых покрытий и формовочных продуктов. З. И.

56121 П. Получение стабильных растворов полимеров и сополимеров акрилонитрила. Рейн (Solutions stables de produits de polymérisation et de copolymérisation de l'acrylonitrile et leur procédé de préparation. Rein Herbert) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1027445, 12.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6115 (нем.)]

В органич. р-рителях для полиакрилонитрила (напр., в диметилформамиде) растворяют соли тиоцианатов или формальдегидсульфоксилатов. Напр., полиакрилонитрил растворяют в диметилформамиде, который содержит 0,25% формальдегидсульфоксилата Na или 0,2% тиоцианата аммония или 0,1% $NH_2OH \cdot HCl$ и HCOOH до pH 6,5, или же 6% конц. р-ра $ZnCl_2$. З. З.

56122 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные оксиметилацетамидами. Стантон, Элерс (Arcylonitrile polymers stabilized with certain hydroxymethyl formamides and acetamides. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2681330, 15.06.54

Композиция состоит из полимера, содержащего в связанном виде ⩾ 60 вес. % акрилонитрила и до 40% другого сополимеризующегося с ним моноолефинового соединения и стабилизатора — в-ва ф-лы $YC(=O)N(X)C_2H_4OH$, где X — CH_3, C_2H_5 или C_2H_4OH и Y — H или CH_3. А. Ж.

56123 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные N-алкилоксиацетамидами. Стантон, Элерс (Acrylonitrile polymers stabilized with certain N-alkyl hydroxyacetamides. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2681329, 15.06.54

Композиция состоит из полимера, содержащего в связанном виде ⩾ 60 вес. % акрилонитрила и до 40% другого сополимеризующегося с ним моноолефинового соединения, и стабилизатора — N,N-диметил-, N,N-диэтил-, N-этил- или N-этил-N-метил-оксиацетамида, взятого в кол-ве 1—20 вес. %. А. Ж.

56124 П. Обработка синтетических полимеров (Treatment of synthetic polymeric materials) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Англ. пат. 712235, 21.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 469 (англ.)]

Для повышения сродства к кислотным красителям, к полиакрилонитрилу или сополимерам акрилонитрила с соединениями, не содержащими оксогрупп (напр., с акриламидом), добавляют алифатич. моно- или диамин, содержащий > 9 атомов C, напр. стеариламин в присутствии неорганич. к-ты. Амин можно добавлять к р-ру полимера или сополимера. И. В.

56125 П. Смесь полимеров (Blended polymers) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 158116, 26.08.54

Способ изготовления смеси полимеров состоит в смешении водн. дисперсии полимера, содержащего ⩾ 90% связанного акрилонитрила, со стойкой водн. эмульсией полимера, содержащего ⩾ 15% связанного третичного амина, имеющего атомы C, соединенные полимеризующейся двойной связью; смесь осажденных полимеров затем отделяют от р-ра. Полимер, содержащий акрилонитрил, получают в водн. среде в присутствии значительных кол-в соли щел. металлов и гидроперекисей с подкислением образующейся дисперсии. Эмульсия полимера, содержащего амины, получается в водн. среде, имеющей pH > 7. Б. К.

56126 П. Сульфированные полистиролы (Sulfonated polystyrenes) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 157794, 12.08.54

Способ получения сульфированного полистирола состоит в том, что р-р полистирола в инертном органич. р-рителе обрабатывают комплексом, образованным трехокисью серы и органич. соединением, имеющим неподеленную пару электронов и образующим координационную связь с SO_3 без хим. разрушения самого в-ва. Комплекс разлагается с выделением SO_3 при т-ре < 50°. Б. К.

56127 П. Полимеризующиеся композиции и способ их получения (Compositions polymérisables et méthodes de préparation) [Cie Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1047909, 17.12.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 772 (франц.)]

Соединения ф-лы $H_2C{=}C(R')C({=}O)O[(CH_2)_m{-}{-}[CH(R'')]_pCH(R)O]_nC({=}O)C(R'){=}CH_2$ окисляют с помощью кислорода, озона, воздуха или любым кислородсодержащим газом. В ф-ле R — H, CH_3, C_2H_5, CH_2OH, $CH_2C({=}O)C(R'){=}CH_2$, R′ — H, OH, $OC({=}O)C(R'){=}{=}CH_2$; m — целое число кроме нуля, n — целое число ⩾ 2 и $p = 0$ или 1. Н. С.

56128 П. Способ получения стабильных и пригодных для дальнейшей переработки смесей, содержащих полимеры (Verfahren zur Herstellung stabiler, zur weiteren Verarbeitung geeigneter, Polymerisate enthaltender Mischungen) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Швейц. пат. 292092, 16.10.53 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 102 (франц.)]

Раствор взятых в определенном соотношении мономера и полимера, полученного из многоосновной к-ты и олефинового спирта, смешивают с катализатором полимеризации и смесь распыляют в газе с высокой температурой. Я. К.

56129 П. Метод получения смолообразных продуктов конденсации. Краль (Verfahren zum Herstellund harzartiger Kondensationsprodukte. Krahl Martin). Австр. пат. 176361, 10.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4499 (нем.)]

Метод получения смолообразных продуктов конденсации отличается тем, что регулирование т-ры р-ции проводится с помощью вакуума, соответствующего желаемой т-ре. Желаемая т-ра кипения может быть также достигнута введением жидких добавок, напр. водорастворимого крезолалкоголя. З. З.

56130 П. Способ получения высокомолекулярных алифатических полиоксисоединений. Вульф, Олингер (Verfahren zur Gewinnung von höhermolekularen aliphatischen Polyoxyverbindungen. Wulff Carl, Ohlinger Helmut) [Badische Anilin- und Soda Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 894108, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2048 (нем.)]

Способ получения высокомолекулярных алифатич. полиоксисоединений, содержащих ⩾ 6 атомов C и одну OH-группу на каждые 2 атома C, отличается тем, что остаток после перегонки 1,3-бутиленгликоля, полученного при гидрировании сырого альдоля, нагревают до кипения в присутствии воды и минер. к-т или при пропускании водяного пара, и полученный продукт перегоняют в вакууме или с водяным паром. З. И.

56131 П. Композиции, содержащие глицидный полиэфир многоатомного фенола и эпоксилированные сложные эфиры. Нью (Compositions containing glycidyl polyether of a polyhydric phenol and an epo-

xidized ester. Newey Herbet A.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2682514, 29.06.54

Композиция содержит эпоксилированный эфир карбоновой к-ты, имеющий большое кол-во неконцевых эпоксигрупп в ацильных радикалах эфира и глицидный полиэфир многоатомного фенола, имеющий >1 эпоксигруппы в 1,2-положении. Б. К.

56132 П. Композиции из кислого полиэфира и эпоксидной смолы. Касс (Acidic polyester-ethoxyline resinous compositions. Cass William E.) [General Electric Co.]. Пат. США 2683131, 6.07.54

Патентуется композиция, содержащая кислый низкомолекулярный полиэфир, имеющий кислотное число >200, содержащий свободные COOH-группы и представляющий собой продукт р-ции многоатомного спирта и насыщ. дикарбоновой к-ты, и эпоксидную смолу, содержащую эпоксигруппы и представляющую собой простой полиэфир многоатомного спирта и по крайней мере двуатомного фенола. И. Б.

56133 П. Композиции из модифицированных маслами кислых полиэфиров и эпоксидных смол. Дойл (Oil-modified acidic polyester-ethoxyline resinous compositions. Doyle Charles D.) [General Electric Co.]. Пат. США 2691004, 5.10.54

Композиции представляют собой продукты взаимодействия при нагревании 5—70 вес. ч. модифицированного маслом кислого (кислотное число 20—200) сложного полиэфира, не содержащего спиртовых OH-групп и имеющего одну — две свободные COOH-группы в молекуле, с 30—95 вес. ч. комплексной эпоксидной смолы, содержащей одну — две эпоксидные группы на одну COOH-группу полиэфира. Модифицированный полиэфир получают взаимодействием смеси 1 моля эфира трехатомного спирта и высшей монокарбоновой жирной к-ты (имеющей не менее двух неэтерифицированных спиртовых OH-групп), и >1 моля дикарбоновой к-ты, не содержащей полимеризующихся ненасыщ. связей; наличие в полиэфире ненасыщ. связей обусловлено наличием таковых только в высшей монокарбоновой к-те. Эпоксидную смолу получают взаимодействием эпихлоргидрина с многоатомным спиртом или фенолом, содержащим не менее двух фенольных OH-групп. Я. К.

56134 П. Способ приготовления композиции, содержащей эпоксидную смолу (Procédé de préparation d'une composition renfermant un produit résineux époxide, et composition obtenue par ce procédé) [Devoe and Raynolds Co., Inc.]. Швейц. пат. 293443, 16.12.53 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 103 (франц.)]

Для получения эпоксидной смолы, превращающейся при нагревании в продукт с более высокой т-рой плавления, многоатомный фенол обрабатывают избытком полифункционального галоидгидрина и добавляют к полученной смоле многоатомный фенол. И. Б.

56135 П. Сополимеры винильных соединений, простых полиэфиров фенолов и ненасыщенных жирных кислот. Мак-Набб (Copolymers of vinyl compounds, polyphenylether alcohols, and unsaturated fatty acids. McNabb John W.) [American Can Co.]. Пат. США 2689834, 21.09.54

Патентуется сополимер стирола и полиэфира, полученного при этерификации жирных к-т дегидратированного касторового масла простым полиэфиром глицерина и 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана, который содержит чередующиеся остатки фенолов и глицерина, связанные между собой атомами O, и имеет мол. в. 1400—1600. Вес. соотношение к-т касторового масла к простому полиэфиру составляет 1 : 2, а кол-во стирола составляет 7—35 вес. % от сополимера. А. Ж.

56136 П. Вещества для отверждения этоксилиновых смол и их изготовление. Шокал, Ньюи, Брэдли (Satt och massor för härdning av etoxilinhartser jämte härdningsmedel härför och sätt att framställa nämnda härdningsmedel. Shokal E. C., Newey H. A., Bradley T. F.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij] Швед. пат. 140236, 5.05.53

Метод отверждения эпоксидной смолы, полученной из эпихлоргидрина или дихлоргидрина и многоатомных спиртов или фенолов, содержащей в среднем >1 эпоксидной группы в молекуле, отличается тем, что в смолу вводят активный отвердитель с таким избытком, чтобы получающиеся продукты полностью растворялись бы в органич. р-рителях и равномерно смешивались в последующем с избытком смолы. М. Г.

56137 П. Поверхностноактивные вещества типа полиоксиалкиленов. Джэксон, Лундстед (Polyoxyalkylene surface active agents. Jackson Donald R., Lundsted Lester G.) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Пат. США 2677700, 4.05.54

Патентуется смесь в-в ф-лы $Y(A)_n(B)_m H$, где Y — остаток N-замещенного арилсульфамида, содержащего один подвижный атом H, A — оксипропиленовая группа, B — оксиэтиленовая группа, n и m — целые числа; среднее значение n (по содержанию OH-групп) составляет $\geqslant 6{,}4$; значение m таково, что кол-во оксиэтиленовых групп в смеси составляет 25—95 вес. %. О. С.

56138 П. Сополимеры двух различных линейных полиэфиров. Флори (Copolymers of two different linear polyesters. Flory Paul J.) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2691006, 5.10.54

Патентуется смешанный полиэфир, содержащий два вида различных по составу участков цепей, каждые из которых имеют по крайней мере три повторяющихся элементарных звена. А. Ж.

56139 П. Способные к ориентации продукты конденсации окситриметилуксусной кислоты и способ их получения. Олдерсон (Orientable condensation polymers of hydroxypivalic acid and process for preparing them. Alderson Thomas) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2658055, 3.11.53

Способ получения способных к ориентации полимеров из окситриметилуксусной к-ты (**I**) заключается в нагревании **I**, имеющей т. пл. $\geqslant 122°$, или соответствующего эфира **I** и низкокипящих алифатич. спиртов при 150—200° до прекращения выделения побочных продуктов, после чего нагревание продолжают при 200—275° и давл. <1 *мм* рт. ст. до тех пор, пока уд. вязкость полимера не достигнет значений $\geqslant 0{,}5$. Е. Р.

56140 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации. Зюссенгут, Кайп (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten. Süßenguth Otto, Kaip Hans) [Bakelite G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 892828, 12.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8681 (нем.)]

Способ получения смол состоит в том, что фенол и гидролизный древесный лигнин вначале конденсируют между собой и затем обрабатывают под давлением ~0,6—0,9 моля CH_2O на 1 моль фенола в присутствии кислых в-в. Напр., чистый измельченный лигнин нагревают при 200—210° с фенолом в соотношении 1 : 1 при 8—10 *ати* в течение 1,5—2 час. Продукт р-ции обрабатывают при 100° 0,8 ч. 40%-ного CH_2O и 0,02 ч. 2 н. HCl (на 1 ч. фенола). Через 20—25 мин. образуется упругая в холодном состоянии смола, которая может быть использована для пресскомпозиций. З. З.

56141 П. Способ получения искусственных смол. Блетнер (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Blättner Hermann) [Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.]. Пат. ФРГ 891020, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5410 (нем.)]

Смолы с хорошей прочностью и высокой твердостью получают при р-ции щел. продуктов взаимодействия фенола и альдегида с органич. одноосновными к-тами (олеиновой или жирными к-тами, полученными окислением парафинов) и затем с многоосновными карбоновыми и оксикарбоновыми к-тами и их смесями с возможной добавкой природных или искусств. смол. Напр., смесь (в ч.) 815 35,3%-ного формалина, 423 фенола и 38 объемн. ч. 5%-ного KOH нагревают 2,5 часа в вакууме (80°, 15 *мм* рт. ст.), одновременно упаривая воду. Смолу растворяют в спирте, добавляют 23,2 ч. капроновой и 10,1 ч. себациновой к-т, нагревают в течение 90 мин. при 80°, смолу отливают в форму и отверждают при 100°. З. И.

56142 П. Способ получения искусственных смол. Герман (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Hermann Friedrich Jacob). Пат. ФРГ 904109, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4739 (нем.)]

Искусственные смолы, пригодные для лаков, клеев и пластмасс, получают при взаимодействии ненасыщ. жирных к-т и полимеризующихся мономеров с фенолами. Полученные нейтр. продукты конденсации, имеющие фенольный характер, способны к взаимодействию с в-вами, которые обычно реагируют с фенолом или полифенолами. Напр., продукт р-ции рицинолевой к-ты и стирола обрабатывают фенолом в присутствии BF_3. В р-цию можно вводить также талловое масло или винилацетат. З. И.

56143 П. Новолаки (Novolaks) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 157014, 24.06.54

Новолачные смолы получают путем конденсации фурфурола с фенолом под влиянием катализатора — в-ва, имеющего щел. р-цию; в этих условиях фенол реагирует так же и с аммиаком или первичным амином. Б. Ш.

56144 П. Способ получения продуктов конденсации новолачного типа. Медер, Зюссенгут (Verfahren zur Herstellung von novolakartigen Kondensationsprodukten. Meder Georg, Süßenguth Otto) [Bakelite G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 899417, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4739 (нем.)]

Продукты конденсации новолачного типа получают, нагревая в кислой среде фенолоалкоголи (полученные из одноатомных фенолов и CH_2O) с такими многоатомными фенолами, которые содержат в бензольном ядре две OH-группы, или со смесями подобных фенолов до образования плавкой смолы, отверждающейся при добавлении отвердителя. В качестве смесей многоатомных фенолов используют содержащие пирокатехин фенольные масла, экстрагированные из сточных вод, получаемых при перегонке или гидрировании бурого угля. Напр., 1000 ч. фенола, 900 ч. 40%-ного CH_2O и 100 ч. NaOH, растворенного в 100 ч. воды, нагревают при 40° до исчезновения запаха CH_2O, после чего добавляют 1000 ч. фенольных масел, содержащих 45% пирокатехина, подкисляют HCl и кипятят до выпадения твердой на холоду смолы. Эта смола после прибавления к ней гексаметилентетрамина пригодна для приготовления быстроотверждающихся пластмасс, из которых получаются детали с хорошими прочностными свойствами. Для получения новолачных смол с хорошими свойствами можно также добавлять многоатомные фенолы, которые непосредственно с CH_2O осмоляются с трудом. М. Г.

56145 П. Способ получения отверждаемых фенольных смол. Пфалер (Verfahren zur Herstellung von härtbaren Phenolharzen. Pfahler Hans) [Dynamit-A-G. vormals Alfred Nobel and Co.]. Пат. ФРГ 906015, 8.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8231—8232 (нем.)]

Способ произ-ва отверждаемых фенольных смол отличается тем, что оксиметильные соединения алкил-, циклоалкил- или арилфенолов (*o*- и *n*-крезола, ксиленолов или их смесей) обрабатывают одноатомными фенолами в присутствии щелочей, и продукты р-ции обрабатывают формальдегидом. Получаемые полимеры можно использовать для пластмасс. Напр., 500 ч. ксиленольной фракции (т. кип. 206—225°) конденсируют с 750 ч. 30%-ного CH_2O в присутствии 50 ч. 30%-ного NaOH при 25—30° до исчезновения запаха CH_2O, добавляют 500 ч. C_6H_5OH, кипятят 30 мин., вводят 750 ч. 30%-ного CH_2O и конденсируют при 75°. После сушки получают хрупкую смолу. З. И.

56146 П. Способ отверждения фенолальдегидных продуктов конденсации (Proces for hardening phenolaldehyde condensates) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister, Lucius & Brüning]. Англ. пат. 703333, 3.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii297—ii298 (англ.)]

Поливиниловый спирт или его производные, содержащие ⩽30% непрореагировавших OH-групп (напр., поливинилбутираль) добавляют вместе с параформальдегидом к отверждаемым продуктам конденсации фенола и альдегида (напр., C_6H_5OH и CH_2O). Смесь отверждают в присутствии кислого катализатора (n-$C_6H_4CH_3SO_2Cl_2$). Продукт обладает упругими свойствами подобно слоновой кости. Кол-во винильных смол составляет 5—40 вес. % от фенольной смолы, а кол-во CH_2O 5—15 вес. % от винильной смолы. Б. К.

56147 П. Способ улучшения отверждаемости фенольных смол. Шленкер (Verfahren zur Verbesserung der Härtungseigenschaften von Phenolharzen. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 904347, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9164 (нем.)]

Фенольные смолы обрабатывают продуктами, полученными из соединений 3- или 4-валентного металла и таутомерно реагирующих в-в, способных образовать енольную или кетольную группировку; эти продукты могут быть также обработаны O_2. Подобные в-ва могут быть получены взаимодействием алкоголятов металлов, в частности $(C_4H_9O)_3Al$, с эфирами кетокислот, напр. с ацетоуксусным эфиром, или с β-дикетонами (формилацетофеноном), или взаимодействием алкоксикислот или их солей с таутомерными соединениями, или же при р-ции галогенидов металлов ($AlCl_3$) с таутомерно регирующими соединениями. 20 ч. 70%-ного спирт. р-ра резола обрабатывают 5,6 ч. продукта р-ции 500 ч. $(C_4H_9O)_3Al$ и 280 ч. ацетоуксусного эфира. При ∼20° образуется гель, легко формуемый при нагревании. Способ позволяет применять весьма мягкие условия термообработки при отверждении соответствующих смол и дает пленки, отличающиеся высокой хим. стойкостью, в частности против действия жидкого топлива. Я. К.

56148 П. Композиция на основе крахмала, ацетона и формальдегида. Харви, Розамилия (Starch-acetone-formaldehyde composition. Harvey Mortimer T., Rosamilia Peter L.) [Harvel Research Corp.]. Пат. США 2683104, 6.07.54

Композиция содержит 100 вес. ч. декстринизированного на 0—25% крахмала и 1—30 вес. ч. высокополимерной термореактивной ацетонформальдегидной смолы, полученной при р-ции в щел. среде (pH∼8) 1 моля ацетона и 3—5 молей формальдегида. Эта смола способна растворяться в воде при вес. соотношении 3 : 1. Вязкость р-ра 4 ч. смолы в 1 ч. воды при 25° составляет 2000—15000 *спуаз*. Н. Б.

56149 П. Способ получения водорастворимых связующих для волокнистых материалов. Гримме, Хаферкамп, Йостен (Verfahren zur Her-

stellung eines wasserlöslichen Bindemittels für faserige Materialien. Grimme Walter, Haferkamp Willi, Josten Friedrich). Пат. ФРГ 890852, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8268 (нем.)]

Связующие для волокнистых материалов получают при щел. конденсации фенолов с альдегидами с добавкой кетонов, а также других карбонильных соединений, напр., $CH_3COC_2H_5$. В начальной стадии процесса поддерживают высокую конц-ию щелочи; продолжительность р-ции конденсации составляет ~1 час и более. Я. К.

56150 П. Защищенные конструкции из древесины и способ их изготовления. Вильямс (Protected wood structure and method of making same. Williams George M.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2658015, 3.11.53

Способ защиты изделий из древесины против деструктивного влияния заключается в том, что на поверхность изделия напрессовывают при нагревании неотвержденную, не содержащую р-рителей смоляную композицию. Композиция содержит 30—70% низкомолекулярной растворимой термореактивной фенолформальдегидной смолы, модифицированной анакардовым маслом и отверждающейся при нагревании и введении в-в, образующих в смоле CH_2-группы, 70—30% сополимера бутадиена с акрилонитрилом, совмещаемого с фенолформальдегидной смолой, 30—55% (от веса смолы и сополимера) инфузорной земли и достаточное кол-во отвердителя, образующего в смоле CH_2-группы. Б. К.

56151 П. Производство влагостойких пленок. Берри, Осуин, Бойд (Production of moisture-proof films. Berry William, Oswin Charles Robert, Boyd John) [British Cellophane Ltd]. Пат. США 2684919, 27.07.54

Процесс произ-ва влагостойких пленок состоит в том, что на неводостойкую подложку наносят слой гидрофильной, частично конденсированной мочевиноформальдегидной смолы, сушат пленку без отверждения смолы до гидрофобного состояния, наносят на пленку кислую водн. дисперсию поливинилиденхлорида или сополимеров винилиденхлорида и окончательно нагревают для удаления воды, отверждения смолы до гидрофобного состояния и создания поверхностного покрытия. Мочевиноформальдегидная смола наносится из нейтр. водн. дисперсии (pH 5—8). pH дисперсии, содержащей полимер или сополимер винилиденхлорида, составляет 1—4. Б. К.

56152 П. Способ получения смол для литья. Келлер (Verfahren zur Herstellung von Gießharsen. Keller Karl) [Casella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 897480, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6843 (нем.)]

В доп. к пат. ФРГ 891449 (РЖХим, 1956, 27220) смолы для литья получают путем конденсации указанных в главном патенте органич. соединений, содержащих аминогруппы, в присутствии многоатомных спиртов или их смесей с альдегидами, замещенными метилольными группами, с последующим отверждением во времени или под действием тепла с добавкой или в отсутствие кислых катализаторов. Альдегиды частично могут быть заменены CH_2O. Напр., меламин, этиленгликоль и триметилолацетальдегид конденсируют в присутствии воды. Получаются не растрескивающиеся прозрачные литые изделия. М. А.

56153 П. Обработка целлюлозного материала алкилированными полиалкилолмеламиновыми смолами. Диксон, Вудберри (Treatment of cellulosic material with alkylated polyalkylol melamine resins. Dixon James K., Woodberry Norman T.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2684343, 20.07.54

К р-ру вискозы добавляют смолу — алкилированный триметилолмеламин, содержащий ≥10 атомов С, в котором каждая алкильная группа содержит 1—8 атомов С, либо алкилированный полиметилолмеламин, содержащий 4—6 оксиметиленовых групп, в котором каждая алкильная группа содержит 1—8 атомов С. Получаемая из р-ра целлюлоза обладает пониженной водопоглощаемостью. И. Р.

56154 П. Твердые композиции, содержащие полиоксиэтиленовые сложные эфиры. Баркер (Solid compositions containing polyoxyethylene esters. Barker George E.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 502855, 25.05.54

Твердую композицию получают при смешении 50—90 вес. % (напр. 70%) мочевины и 10—50% (напр., 30%) не менее чем одного полиоксиэтиленового эфира, в виде жидкости или мягкого воскоподобного продукта. Для получения композиции могут быть использованы полиоксиэтиленовые эфиры, содержащие ≥5 оксиэтиленовых групп на каждую карбоксильную группу и 12—15 атомов С в остатке алифатич. карбоновой к-ты; эфиры, содержащие 16—30 атомов С в остатке алифатич. карбоновой к-ты и ≥2 оксиэтиленовых групп на карбоксильную группу, или же полиоксиэтиленовые эфиры канифоли, содержащие ≥2 оксиэтиленовых групп на каждую карбоксильную группу канифоли. Б. К.

56155 П. Модифицированные аминопласты. Сунь Цзэн-жу (Modified aminoplast resins. Suen Tzeng Jiueq) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2678308, 11.05.54

Пресскомпозиция содержит меламино- или мочевиноформальдегидную смолу и 2—15% в-ва ф-лы $RO[(CH_2)_nO]_mCH_2CH(OH)CH_2[O(CH_2)_n]_mOR$, где R — метил или этил, *n* — целое число от 2 до 6 и *m* — целое число от 1 до 6. А. Ж.

56156 П. Способ получения высокомолекулярных линейных полиамидов. Шлак, Людевиг (Verfahren zur Herstellung hochpolymerer linearer Polyamide. Schlack Paul, Ludewig Hermann). Пат. ГДР 3161, 7.02.53

Способ получения высокомолекулярных линейных полиамидов, пригодных для формования нитей, пленок и для пластмасс, отличается тем, что смесь, состоящую из ароматич. *n*-дикарбоновой к-ты (не содержащей в ядре активных заместителей) и диамина или соответственно продукт взаимодействия этой к-ты с диамином, подвергают поликонденсации совместно с другими образующими полиамиды в-вами (аминокислотами, лактамами или смесями дикарбоновых к-т и диаминов). Напр., смесь 10 ч. ε-капролактама, 16,9 ч. соли гексаметилендиамина и терефталевой к-ты (с 2 молями кристаллизационной воды) и 12,5 ч. воды нагревают в предварительно эвакуированном автоклаве при 250° в течение 1 часа. Затем осторожно спускают давление и заканчивают поликонденсацию, нагревая 5 час. при 270—275°. Продукт конденсации представляет собой твердый полимер с т. пл. 248°, из которого легко формуются нити или пленки. В горячем спирте полиамид нерастворим. Т. Ш.

56157 П. Способ получения продуктов конденсации. Крёпер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Kröper Hugo) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 902090, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4047 (нем.)]

Продукты конденсации получают из аминов, содержащих по крайней мере 2 первичные или вторичные NH_2-группы, и имидов глутаровой или адипиновой к-т при высоких т-рах. Напр., гексаметилендиамин и имид

глутаровой к-ты нагревают до 180° и затем до 290°. Готовый продукт имеет характер полиамида. З. И.

56158 П. Превращение циклических амидов в линейные полиамиды (Umwandeln von zyklischen Amiden in Linearpolyamide). Пат. ГДР 2670, 22.06.53

Способ превращения циклич. амидов (ε-капролактама) в линейные полиамиды состоит в том, что циклич. амиды, содержащие >6 атомов в цикле, нагревают в присутствии $\geqslant 0{,}1$ моля (лучше 1—4 моля) воды на 1 моль циклич. амида. Нагревание производят в две стадии при 180—300° (лучше при 200—280°) первоначально при повышенном давлении в присутствии воды и в конце при атмосферном или пониженном давлении до получения продукта, способного образовывать волокна. Р-цию проводят в присутствии стабилизаторов вязкости. Циклич. амиды практически не должны содержать примеси оксима ($\leqslant 0{,}5\%$). Напр., смесь (в ч.) 30 ε-капролактама, 19,1 воды и 0,063 уксусной к-ты нагревают в закрытом автоклаве в атмосфере N_2 при 250° в течение 1,5 час. В процессе р-ции часть водяных паров удаляют, поддерживая давление $\leqslant 17$ *атм*. Затем давление снижают до 1 *атм* и удаляют воду нагреванием массы при 250° в течение 1 часа. Образуется твердый, эластичный полимер с уд. вязкостью 0,7. Т. Ш.

56159 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Дёрр, Бок, Траутман (Verfahren zur Herstellung von polykondensationsprodukten. Dörr Richard Eugen, Bock Helmut, Trautmann Günther) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 897483, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2284—2285 (нем.)]

Аминокарбоновые к-ты ф-лы $H_2NRNHCOOH$ конденсируют с дикарбоновыми к-тами ф-лы HOOCRCOOH при повышенной т-ре, под давлением или под вакуумом. В ф-ле R — алифатич., гидроароматич. или смешанный алифатич.-ароматич. остаток, углеродная цепь которого может содержать также гетероатомы или гетерогруппы. Так, напр., себациновую к-ту конденсируют с α, ω-аминооктаметиленкарбаминовой, 1,4-β, β'-диаминодиэтилбензокарбаминовой, аминогексаметиленкарбаминовой, аминоэтиленкарбаминовой или с 2-[(2'-аминоэтил)-циклогексил]-этилкарбаминовой к-той. Можно также конденсировать тиодипропионовую или *n*-фенилендиуксусную к-ту с аминогексаметиленкарбаминовой к-той. Полимеры применяют для произ-ва пленок, лаков, клеев и волокна. А. Ж.

56160 П. Способ получения полиуретанов. Бок, Траутман (Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen. Bock Helmut, Trautmann Günther) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 896720, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4047—4048 (нем.)]

Способ получения полиуретанов отличается тем, что эфиры карбаминовой к-ты и аминоспиртов ф-лы $R''(R''')NROCONHR'$ конденсируют при повышенной т-ре под давлением или под вакуумом. В ф-ле R — метиленовая цепь не менее чем с 4 атомами С, которая не содержит больших заместителей, но может содержать гетероатомы или гидроароматич. остатки; R' и R''— H, алкил или арил; R'''—H или ацил. Эти эфиры могут представлять собой соли летучих к-т. Напр., эфир карбаминовой к-ты и 1-амино-5-гептанола нагревают при 245° под давлением в атмосфере CO_2 в течение 4 час., также в присутствии катализаторов и стабилизаторов вязкости. Продукты применяют для изготовления пленок и пластмасс. З. И.

56161 П. Способ получения продуктов конденсации. Хопф, Уфер, Кшикалла (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Hopff Heinrich, Ufer Hanns, Krzikalla Hans) [Badishe Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 896112, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1840 (нем.)]

Нагревают диуретандикарбоновые к-ты или их эфиры с эквимолекулярными кол-вами других дикарбоновых к-т и в-вами, способными образовывать полиамиды. В качестве диуретандикарбоновых к-т используют соединения ф-лы: $HOOC—R\cdot N(R^3)COOR^2OOCN(R^4)$-R'COOH, где R и R'— алифатич. или содержащие гетероатомы, а также гетероатомные группы, в цепи которых могут быть индифферентные в условиях описанной р-ции заместители; R^2— бифункциональный, индифферентный органич. остаток не менее чем с 2-членной углеродной цепью, который может быть замещен аналогично R и R'; R^3 и R^4—H или алкильные группы, которые также могут иметь индифферентные заместители. Пригодными являются диуретандикарбоновые к-ты из аминокислот, напр. из гликоколя, ω-аминомасляной к-ты, ε-аминокапроновой к-ты, 11-аминоундекановой к-ты или из дихлоругольных эфиров этилен- и пропиленгликоля; 1,6-гександиола; диоксидиэтилового, диоксидибутилового и других диоксидиалкиловых эфиров, *бис*-(оксиалкил)-бензолов и диоксидиэтил-, диоксидипропил- или диоксидибутилсульфидов. В качестве диаминов рекомендуются этилендиамин, тетра- и гексаметилендиамин, диаминодициклогексилметан или гександиол-*бис*-γ-аминопропиловый эфир. Полученные продукты пригодны для изготовления волокон, пленок, лаков, пластификаторов и формованных изделий. Д. К.

56162 П. Получение продуктов поликонденсации. Хопф, Уфер (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Hopff Heinrich, Ufer Hans) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik. A.-G.]. Пат. ФРГ 898683, 13.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3605 (нем.)]

Производные димочевины или диуреидов дикарбоновых к-т вводят в р-цию с эфирами хлоругольной к-ты и гликолей. Диуреиды могут быть частично заменены на диамины или производные гидразина, содержащие по крайней мере один незамещ. атом H у каждого атома N. Эфиры хлоругольной к-ты могут быть частично заменены на дигалоидные производные дикарбоновых, дисульфоновых или сульфокарбоновых к-т. Напр., смесь гексаметилендимочевины и гексаметилендиамина конденсируют с ди-хлоругольным эфиром 1,4-бутандиола или со смесью последнего с дихлорангидридом адипиновой кислоты. А. П.

56163 П. Эластомеры из полиоксиалкиленгликолей и ароматических диизоцианатов, полученные в присутствии воды. Лангерак (Elastomers from polyalkylene ether glycol reacted with arylene diisocyanate and water. Langerak Esley O.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2692874, 26.10.54

Усовершенствованный способ получения эластичных продуктов путем конденсации полиоксиалкиленгликолей (мол. в. 750—10000) с ароматич. диизоцианатами в присутствии воды в кислой среде отличается тем, что указанную р-цию проводят в присутствии 0,04—1 вес. % (от смеси) третичного органич. основания, содержащего третичный атом N или P, взятого в виде соли. А. Ж.

56164 П. Способ получения неплавких высокополимеров белкового типа, растворяющихся в растворителях для белков. Хуберт, Бёрнер, Вагнер (Verfahren zur Herstellung von hochpolymeren, eiweißähnlichen, unschmelzbaren, aber in Eiweißlösungsmitteln löslichen Polymerisationsprodukten. Hubert Emil, Börner Karl, Wagner Richard). Пат. ГДР 5316, 24.02.54

Способ получения высокополимеров белкового типа отличается тем, что ангидриды α-аминокислот-N-кар-

боновых к-т в форме ангидридов глицин-N-карбоновой к-ты, содержащих группировку $>C-C(=O)OC(=O)N-$ и замещенных у атома C или у атома N алкильным или аралкильным радикалом, растворяют или суспендируют в безводн., индифферентных органич. р-рителях и нагревают до тех пор, пока не закончится выделение CO_2. Напр., 50 вес. ч. ангидрида α-аланин-N-карбоновой к-ты растворяют в 500 вес. ч. $CHCl_3$ и нагревают 39 час. при 120—130°; постепенно выделяется студенистый продукт полимеризации; после фильтрации продукт очищают от низкомолекулярных примесей длительной экстракцией метанолом. Полученный полимер имеет мол. в. 5000. Подобные продукты применяют для получения пластич. масс и волокна. Л. П.

56165 П. Пластмассы. Эндрес, Киршталер (Plastische Massen. Endres Rudolf, Kirstahler Alfred) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 906621, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10364 (нем.)]

Пластмассы получают из полиуретанов, замещенных ациклич. или циклич. углеводородным остатком, и из высокомолекулярных каучукоподобных продуктов полимеризации ненасыщ. алифатич. углеводородов или продуктов их галоидирования, в особенности из НК или СК, а также из полиизобутилена или хлоркаучука. Эти продукты пригодны для изготовления эластичных нитей, пленок, шлангов, уплотняющих материалов. Напр., смесь (в ч.) 20 бутадиенового каучука, 20 полиуретана из 3-метилгександиол-1,6-дифенилкарбоната и 1,6-гексаметилендиамина, 40 газовой сажи, 10 каолина, 5 ZnO, 3 спирта из смолы даммара, 2 серы и 0,5 пентаметилендитиокарбаминовокислого пиперидина обрабатывают на вальцах, формуют в виде шланга и вулканизуют при 148° в течение 40 мин.; получается высокоэластичное стойкое изделие. М. Л.

56166 П. Способ получения полиалкокси- и (или) полиарилоксисилоксанов. Ницше, Пирсон (Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-und bzw. oder Aryloxypolysiloxanen. Nitzsche Siegfried, Pirson E.) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 896414, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4503 (нем.)]

Для получения полиалкокси- и (или) полиарилоксисилоксанов полиорганосилоксаны, содержащие группы Si — H, обрабатывают спиртами и (или) фенолами в присутствии катализатора; при р-ции атомы H полностью или частично замещаются на алкокси- и (или) арилоксигруппы. Смешанные полисилоксаны получают, вводя в р-цию продукты, содержащие одну или две алкильных группы, связанные непосредственно с атомом Si. В качестве катализаторов применяют неорганич. и органич. щел. соединения. З. З.

56167 П. Синтетические эластичные материалы и эластомеры. Спранг, Беркхард (Synthetic elastic and elastomeric products. Sprung Murray M., Burkhard Charles A.) [Canadian General Electric Co., Ltd]. Канад пат. 504114, 6.07.54

Твердые и эластичные отверждаемые полисилоксаны получают при конденсации жидких полидиметилсилоксанов при 25—125° в присутствии 0,5—5 вес. % фенилфосфорилхлорида. Жидкий полидиметилсилоксан содержит до 2 мол. % монометилсилоксановых звеньев, 1,5—50 мол. % звеньев ф-лы CH_3HSiO и диметилсилоксановые звенья таким образом, что на 1 атом Si приходится в среднем суммарно 1,98—2 атомов H и групп CH_3. Такой полимер может быть получен гидролизом смеси 70—97 мол. % $(CH_3)_2SiCl_2$, 0—2 мол.% CH_3SiCl_3 и 3—30 мол. % CH_3SiHCl_2. Б. К.

56168 П. Способ получения полиорганосилоксанового масла (Verfahren zur Herstellung eines Siliconöls) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Швейц. пат. 297401, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9406 (нем.)]

1 Моль CH_3SiHCl_2 обрабатывают $\leqslant 2$ молями (этилового) спирта, после чего продукт р-ции разлагают водой. Получается прозрачное, бесцветное масло с т. кип. $>100°$, d^{20} 1,013, n_D^{25} 1,397, которое применяют для гидрофобизации тканей, стекла, керамики. М. А.

56169 П. Вещества для пропитки и обработки поверхности. Хайд (Oberflächenbehandlungs und Imprägniermittel. Hyde James Franklin) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 889500, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2280 (нем.)]

Вещества для пропитки и обработки поверхности состоят из смеси полисилоксанов, полученных гидролизом и конденсацией смеси силанов ф-лы SiX_4 и R_3SiX, где R — метил или фенил, а X — гидролизуемый атом или радикал. Полимеры целесообразно растворять в органич. р-рителях (толуол или спирт). Для обработки в-в, твердеющих при нагревании, применяют неполностью конденсированный полисилоксан. Для обработки обычно используют фенилдиметилхлорсилан или фенилдиметилэтоксисилан в смеси с $SiCl_4$ или тетраэтоксисиланом. Н. Ф.

56170 П. Кремнийорганические соединения. Рохов (Organosilicon compounds. Rochow Eugene G.) [Canadian General Electric Co., Ltd]. Канад. пат. 498984, 5.01.54

Патентуется кремнийорганич. полимер, содержащий атомы O и 2-валентные ароматич. радикалы, которые своими двумя валентностями соединены с двумя различными атомами Si, причем кол-во атомов O не превышает в среднем одного атома O на 2 атома Si. Этот полимер может содержать также алкильные (напр., CH_3) группы, но не содержит связей Si — Si. Для получения подобных полимеров 1 моль тетрагалогенида кремния обрабатывают р-ром 1 моля ариленди-(магнийгалогенида) и на продукт р-ции действуют р-ром алкилили арилмагнийгалогенида, взятого в кол-ве $\geqslant 1$, но $\lesssim 2$ молей. Продукт р-ции затем гидролизуют и дегидратируют. Н. С.

56171 П. Способ получения линейных политиоэфиров. Шлак (Verfahren zur Herstellung von linearen Polythioäthern. Schlack Paul). Пат. ГДР 5355, 5.04.54

Органич. дигалогениды с алифатически связанными реакционноспособными атомами C или Br, разделенными цепью не менее чем из 5 атомов C (пента-, гекса-, гепта- или декаметилендибромиды, гексаметиленхлорбромид, 1,4- (ω, ω′-дибромпропил)-бензол, δ,δ′-дихлордибутиловый эфир или η,η′-дихлордигексилсульфид), обрабатывают в диспергированном виде крепким водн. р-ром сульфида (напр., сульфида щел. металла), также в присутствии (особенно в случае медленно реагирующих дигалогенидов) умеренных кол-в индифферентных водорастворимых органич. р-рителей (сп., C_3H_7OH, тетрагидрофурфурилового спирта, α-пирролидона, N-метил-α-пирролидона). Р-цию можно проводить в присутствии в-в, растворяющих или вызывающих набухание полимера, напр., в присутствии небольшого кол-ва хлорбензола, *o*-дихлорбензола, анизола, N-метил-α-пирролидона, циклотетраметиленсульфона или гексаметиленсульфида. Р-цию можно проводить также путем введения р-ра дигалогенида в низкокипящем органич. р-рителе (эф., петр. эф., CH_3OH) в горячий р-р сульфида. Для регулирования длины цепи политиоэфира в реакционную смесь можно вводить в-ва, содержащие лишь одну группу, способную участвовать в образовании политиоэфира, а также и другие функциональные группы (этиленхлоргидрин, η-хлоргептиловый спирт, также δ-хлорвалеронитрил,

ξ-хлоргексилацетат). Применяемые моногалогениды должны иметь менее подвижный галоид, чем у дигалогенида. В 20%-ный водн. р-р Na_2S (3 моля) вводят в течение 20 мин. при энергичном перемешивании и нагревании на кипящей водяной бане 1 моль $Br(CH_2)_6Br$ и перемешивают при той же т-ре 3,5 часа. После охлаждения белую твердую смолу отделяют от воды и промывают кипячением с водой. Полимер плавится при 75° и растворим в CH_2Cl_2, хлф., C_6H_5Cl, *м*-$CH_3C_6H_4OH$, N-метил-α-пирролидоне и конц. H_2SO_4; не растворим в низших спиртах. Выход полимера близок к теоретич. Я. К.

56172 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов конденсации, содержащих серу. Фрост (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer schwefelhaltiger Kondensationsprodukte. Frost Walter) [Rütgerswerke A.-G.]. Пат. ФРГ 906147, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8232 (нем.)]

Неорганич. водорастворимые полисульфиды вводят в р-цию с органич. в-вами, имеющими не менее двух реакционноспособных отрицательных заместителей, в присутствии таких в-в, которые содержат только один отрицательный заместитель, как, напр., этилхлорид, этилбромид, бензилхлорид, ацетилхлорид или метилсульфат. Такие добавки позволяют регулировать мягкость и клеящую способность получаемых полимеров. Напр., 1000 ч. этиленхлорида обрабатывают в присутствии 3,2 ч. этилхлорида, 1740 ч. водн. р-ра тетрасульфида Na (уд. в. 1,2—1,3) в присутствии 60 ч. свежеосажденного $Mg(OH)_2$; суспензию промывают и коагулируют к-той. Полимер имеет хорошую клеящую способность. З. И.

56173 П.* Метод получения искусственных смол. Бер (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Bähr Hans) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 885005, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5410 (нем.)]

Фенол нагревают с поливинилхлоридом или сополимером винилхлорида с акрилонитрилом при 80—200°. Фенол может также содержать циклич. углеводороды и пластификаторы. Переработка смол может проводиться в присутствии таких масел, которые не вызывают набухания продукта; не связанное масло затем удаляется. З. З.

56174 П. Гели. Бейкер (Gelling compositions. Baker George L.) [Seaplant Chemical Corp.]. Пат. США 2669519, 16.02.54

Гели, имеющие высокую эластичность, содержат агар-агар, 33—66 вес. % (от смеси двух первых компонентов) в-в, образующих гели, полученных из Ирландского моха, 30—50 вес. % (от всей смеси) нейтр. высокополимера и 20—50 вес. % (от всей смеси) солей, содержащих катионы. Б. К.

56175 П. Способ и приспособление для обесцвечивания тонких пленок из производных целлюлозы. Заутер (Verfahren und Vorrichtung zum Entfärben von zu Folien verarbeitbaren Cellulosederivaten, insbesondere Filmfolien. Sauter Eugen) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 902552, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8253 (нем.)]

Способ обесцвечивания производных целлюлозы, которые используют для произ-ва прозрачных, неизменяющих цвета тонких пленок, отличается тем, что материал облучают коротковолновым излучением (от 3250 А и выше), создаваемым с помощью ртутной лампы высокого давления. Изучающее приспособление имеет фильтр (для абсорбции длинноволновых лучей), охлаждающие отверстия формы желобков, и снабжено выпуклыми зеркалами. З. И.

56176 П. Способ получения лигниновых смол. Апель, Рупп (Verfahren zur Herstellung von Ligninharzen. Apel Alfons, Rupp Nino) [Deutsche-Bergin-A.-G.]. Пат. ФРГ 914432, 20.05.54 [Das Papier, 1954, **8**, № 21/22, L115 (нем.)]

Лигнин, полученный при гидролизе древесины высококонцентрированной HCl при т-ре ⩽50°, конденсируют с фенолами при высокой т-ре в присутствии катализаторов и полученные лигнофенолы дополнительно конденсируют с гексозами и (или) пентозами, в присутствии альдегидов (напр., CH_2O). Для дополнительной конденсации могут быть использованы отходы, остающиеся после кристаллизации виноградного сахара, получающегося при низкотемпературном гидролизе древесины. Т. И.

56177 П. Способ изготовления прессованных материалов из лигноцеллюлозы и лигнина. Отмер, Смит (Method of preparing molded products of lignocellulose and lignin. Othmer Donald F., Smith Warren R.). Пат. США 2669522, 16.02.54

Процесс получения прессованных материалов состоит в том, что сухую или естественно влажную лигноцеллюлозу в форме подвижных частиц смешивают с 2—50% воздушно-сухого порошкообразного лигнина и нагревают смесь при 205—300° и давл. 7—70 *кГ/см²* в течение времени, достаточного для взаимодействия лигноцеллюлозы с лигнином и получения твердого, плотного водостойкого материала. Общее содержание лигнина составляет 33—40 вес. % от сухой композиции. Б. К.

56178 П. Растворитель. Эберл (Solvent composition. Eberl James Joseph) [Johnson and Johnson]. Пат. США 2683093, 6.07.54

Растворитель для пластифицирования волокнистого литьевого материала, содержащего этилцеллюлозу, представляет собой не раздражающую тело жидкость, которая содержит ⩾85 вес. % фторхлорпарафинового углеводорода, имеющего в молекуле ⩽2 атомов С и т. кип. 35—85° и 1—15 вес. % низшего алифатич. спирта, который является общим р-рителем для фторхлорпарафинового углеводорода и для этилцеллюлозы. Л. М.

56179 П. Покрытия или пластмассы. Кейхер, Розенберг (Anstrichmittel oder Kunststoffe. Keicher Georg, Rosenberg Guido von) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 908397, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9868 (нем.)]

Покрытия или пластмассы содержат сложные пергидротерпенфениловые эфиры, напр. ацетаты или галоидоацетаты борнилметилциклогексанола в качестве пластификатора. Эти в-ва совмещаются также с такими пластификаторами как хлордифенил, дибутилфталат, трикрезилфосфат. З. И.

56180 П. Пластификаторы и желатинирующие вещества. Плац, Ортнер (Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel. Platz Karl, Orthner Ludwig) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. ФРГ 905631, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6357 (нем.)]

Пластификаторы для поливиниловой смолы состоят из не растворимых в воде сульфамидов ф-лы $R^1 \cdot SO_2 \cdot N(R^2)(R^3)$, где R^1 — алифатич. или циклоалифатич. радикал, содержащий >8 атомов С; R^2 — алифатич., циклоалифатич., ароматич. или аралифатич. радикал; R^3 — Н, алифатич. или ароматич. радикал; R^1,R^2 и R^3 содержат в целом >20 атомов С. Напр., в качестве пластификаторов применяют *н*-бутансульфонил-*н*-октиламид, *н*-октансульфонилметил- или диметиламид, *н*-пропансульфониланилид, -толуидид, -этиланидид, -ди-*н*-бутиламид или *н*-бутансульфонилбензиламид. З. З.

56181 П. Пластификатор. Кренцлейн, Келлер, Вегвиц, Хейна, Шумахер (Weichmacher. Kränzlein Georg, Keller

Hans, Wegwitz Eva, Heyna Johannes, Schumacher Willy) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 895376, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9167 (нем.)]

Моно- и диоксиалкилированные органич. сульфамиды применяют в качестве пластификаторов для полиамидов и полиуретанов. Напр., смесь (в ч.) 500 полиамида, 500 метанола, 200 ксилолсульфодиэтаноламида перемешивают до гомог. состояния при 40°, затем испаряют р-ритель при нагревании до 100° и массу прессуют в пластины при 155—160°. Другими пластификаторами являются диэтилбензолсульфодиэтаноламид, N-(β-оксиэтил)-бензолсульфанилид, N-(β-оксиэтил)-бензолсульфо-2,4-дихлоранилид, N-(β-оксиэтил)-ксилолсульфоанилид. З. И.

56182 П. Продукты, обладающие хорошими пластифицирующими свойствами, и пластики, получаемые с их применением. Холкер (Products having valuable plasticizing properties and plastic compositions formed therewith. Holker J. R.) [Petrocarbon, Ltd]. Англ. пат. 700366, 2.12.53 [Ind. Chemist, 1954, **30**, № 348, 39 (англ.)]

Новые пластификаторы для термопластичных органич. полимеров представляют собой этилен-, пропилен- и этиленпропиленгликолевые мононафтилметиловые эфиры, ф-лы $C_{10}H_7CH_2(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_yOR$, где x и y — целые числа или же одно из них целое число, а другое равно 0, причем $x + y \leqslant 4$; R — H, алкил или арил. Эти в-ва получают одним из двух методов: 1) взаимодействием хлорметилнафталина (**I**) с соответствующим гликолем, моноалкиловым эфиром гликоля или гликолями в присутствии щел. катализатора (гидрата окиси металла) и желательно р-рителя, напр. толуола; 2) взаимодействием нафтилкарбинола (полученного щел. гидролизом **I**) с окисью этилена или пропилена или их смесью в присутствии щел. катализатора. Эти пластификаторы мало экстрагируются маслом, имеют небольшие потери в весе при нагревании, обеспечивают высокую эластичность пластикатов после старения и стоят дешевле фталатных пластификаторов. С. Ш.

56183 П. Способ получения новых простых метилолфеноловых эфиров (Verfahren zur Herstellung von neuen Methylolphenoläthern) [General Electric Co.]. Австр. пат. 178627, 25.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9157 (нем.)]

Соль 2,4,6-три-(оксиметил)-фенола обрабатывают соединением ф-лы $RCHCH_2O$ (эпоксид), где R — H, алифатич. или алкоксиалифатич. радикал, арил или арил, замещенный алифатич. радикалом, алифатич. или арилоксиалифатич. радикал, замещенный ароматич. остатком, или галоидопроизводные указанных радикалов. Для р-ции применяют окись пропилена или окись этилена. Фенол и CH_2O в водн. NaOH образуют при 40° водн. р-р смеси моно-, ди- и три-(оксиметил)-фенолятов Na, который кипятят в течение 4 час. с глицидаллиловым эфиром. Полученное в-во представляет собой продукт взаимодействия в среднем 1 моля глицидаллилового эфира с одной OH-группой как фенольного, так и оксиметильного радикала. 3,4-эпоксибутен-1 реагирует в кол-ве 1 моля с каждой OH-группой как фенольного, так и оксиметильного радикала; продукт р-ции представляет собой низковязкое масло. С окисью пропилена получают вязкое в-во, которое представляет собой продукт р-ции в среднем 3 молей окиси пропилена с каждой OH-группой оксиметилфенолов. Аналогичные соединения образуют и другие окиси, как, напр., окись бутилена, окись стирола, глицидфениловый и глицидаллиловый эфиры или моноокись бутадиена. Три-(-оксиметил)-феноловые эфиры применяют в качестве пластификаторов; они отличаются кислотостойкостью и легко образуют стабильные сложные эфиры. Я. К.

56184 П. Окрашенные покрытия из синтетических пластиков и способ их производства. Шульц, Финкел (Couches colorées en matiéres synthétiques et leur procédé de fabrication. Schulz Otto Fritz, Fickel Percy H.) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1048310, 21.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 8, 631 (франц.)]

На какую-либо поверхность наносят покрытие из дисперсии смолы, содержащей нерастворимую или малорастворимую в воде компоненту азокрасителя. После сушки наносят кистью на всю поверхность или отдельные места ее р-р другой компоненты. Я. К.

56185 П. Способ стабилизации галоидсодержащих искусственных смол. Мак, Саварезе (Verfahren zum Stabilisieren von halogenhaltigen Kunstharzen. Mack Gerry P., Savarese Ferdinand B.) [Advance Solvents and Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 886962, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2925 (нем.)]

Галоидсодержащие смолы стабилизируют добавлением 0,1—5% эфиров станнандиола ф-лы $R_2Sn(Ac)(OR')$, где R — углеводородный остаток, OR′— алкоксигруппа и Ac — остаток алифатич. ароматич. или алициклич. предельной или непредельной монокарбоновой к-ты, остаток полуэфира алифатич. или ароматич. дикарбоновой к-ты или остаток полимерных продуктов, полученных из полуэфиров дикарбоновых кислот. Н. А.

56186 П. Способ обезвреживания галоидоводородной кислоты, образующейся в электроизоляционной композиции. Кларк (Verfahren zum Unschädlichmachen des in einer dielektrischen und isolierenden Zusammensetzung gebildeten Halogenwasserstoffs. Clark Frank M.) [General Electric Co.]. Пат. ФРГ 882723, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7946—7947 (нем.)]

Для обезвреживания галоидоводородной к-ты, выделяющейся при разложении жидкого диэлектрика (галоидированного ароматич. углеводорода, напр. дифенилхлорида), в материал вводят 0,05—1% металлорганич. соединения состава MR_x или $MR_x\,Y$, где M — металл (Sn, Pb, Hg), R — углеводородный радикал (в особенности, ароматич.), Y — связанный с металлом атом галоида или OH-группа, а $x = 2—4$, напр. $(C_6H_5)_4Sn$ или $(C_6H_5)_2Sn(C_4H_9)_2$. Я. К.

56187 П. Стабилизаторы для галоидсодержащих полимеров. Гофман, Клейн, Розенберг (Stabilisatoren für halogenhaltige Polymerisations-Kunststoffe. Hoffmann Kurt, Klein Wilhelm, Rosenberg Albrecht) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 907597, 25.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10354 (нем.)]

Стабилизаторы состоят из смеси соединений металлов (солей Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Mn или Pb с насыщ. или ненасыщ. органич. одно- или двуосновными к-тами,

I, II

а также H_3PO_3) и соединений типа бензальфталида (**I или II**), где X — H, CN, COOR и Y — O, S или N — R (R — H, алкил арил или алкиларил). В качестве стабилизаторов используют 3-(α-цианбензаль)-фталид, бензальфталимидин, N-метилбензальфталимидин, 2-бензалькумаранон, 3-оксо-2-бензальтионафтендигидрид и др. З. З.

56188 П. Пенообразователь. **Мюллер** (Treibmittel. Müller Erwin) [Fabrenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 878106, 1.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 5, 246 (нем.)]

Пенообразователи для получения пенопластич. материалов состоят из смеси нитрозопроизводных, щавелевой к-ты и таких (не содержащих S) соединений, которые имеют по крайней мере одну группу ф-лы NC(X)NH (где X — O или NR и R — H, алкил, циклоалкил, аралкил или арил) и pH водн. р-ра ∼8. Так, напр., в качестве пенообразователя применяют смесь равных весовых кол-в тетраметилендинитрозодиметилуретана и дициандиамидоксалата. Л. П.

56189 П. Смазки для пресскомпозиций из синтетических смол. **Кёниг** (Gleitmittel für Kunstharzpressmassen. König Roderich) [Kast and Ehinger G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 899861, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10360 (нем.)]

В качестве смазок используют высокомолекулярные жирные к-ты с кислотным числом 150—190, получаемые в виде хвостового погона при перегонке сырых жирных к-т — продуктов окисления парафина. Эти к-ты применяют в виде нейтр. или основных Zn-солей, также в смеси с различными кол-вами нейтр. или основных Mg-солей тех же к-т. Так, 100 ч. пресскомпозиции сплавляют с 2 ч. Zn-соли синтетич. жирной к-ты и перерабатывают по обычной схеме. Материал легко извлекается из прессформы. Я. К.

56190 П. Способ получения смазок для прессовочных композиций. **Кёйнекке, Петровицкий, Штейнмейер, Клинг** (Verfahren zur Herstellung von Gleitmittel für Kunststoffe. Keunecke Emil, Petrovicki Herbert, Steinmeyer Heinz, Kling August) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 901831, 14.01.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4496 (нем.)]

Кислые компоненты, содержащиеся в кол-ве 30—70% в продуктах окисления алифатич. углеводородов с т. пл. >40°, переводят в соли поливалентных металлов, не выделяя при этом нейтр. компонентов. Так, к 1000 ч. окисленного буроугольного парафина с кислотным числом 90 (т. пл. 50°) добавляют в течение 2 час. 100 ч. $Ba(OH)_2$ при 260°. По охлаждении получают светлую измельчаемую смазку. Я. К.

56191 П. Способ изготовления формованных изделий из искусственной смолы и обработанного слабой щелочью материала, содержащего целлюлозу. **Рорер, Эгли** (Menetelmä muotokappaleiden valmistamiseksi tekohartsista ja heikolla alkalilla louhdetusta selluloosapitoiseste aineesta. Rohrer Ernst, Egli Jacob). Фин. пат. 27242, 10.09.54

Метод произ-ва формованных изделий из искусств. смолы и содержащего целлюлозу материала состоит в том, что в-во, содержащее целлюлозу, измельчают до исчезновения волокнистой структуры и обрабатывают щелочью так, чтобы щелочь составляла ≤2% от веса целлюлозы. Кол-во щелочи и степень обработки регулируют таким образом, чтобы одновременно происходило наибольшее набухание древесной массы и образование нейтр. продукта. М. Т.

56192 П. Огнестойкие композиции. **Бирли** (Flame resistant compositions. Bierly Lester A.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2669521, 16.02.54

Огнестойкая формуемая термопластичная композиция содержит ≥50% негорючего термопластичного полимера и ≥15% огнестойких компонентов. В качестве огнестойких компонентов применяют высокохлорированные органич. в-ва большого мол. веса, имеющие >8 атомов C (хлорированные алифатич. углеводороды или их смеси с хлорированными циклоалифатич. углеводородами) и содержащие 50—80% связанного хлора, а также неорганич. задерживающие горение в-ва — окислы или сульфиды элементов V группы 2 подгруппы периодической системы, имеющих атомный номер >33. Б. К.

56193 П. Кислотостойкая прессовочная композиция и аккумуляторный бак. **Диллехей** (Acid resistant molding composition and battery box. Dillehay Edward R.) [The Richardson Co.]. Канад. пат. 499911, 9.02.54

Кислотостойкое прессованное изделие (аккумуляторный бак) изготавливается из композиции, содержащей 35—65 вес. % связующего, кислотостойкий минер. наполнитель и органич. некислотостойкие волокна. Для получения композиции перемешивают при нагревании (до т-ры размягчения связующего) асфальт, минер. наполнитель, 5—17 вес. % органич. волокон в смесителе, снабженном обратным холодильником. В смесь вводят 2—15 вес. % (от композиции) фурилового спирта и конденсируют его. В состав связующего вместо частично отвержденной смолы на основе фурилового спирта может входить фенолфурфурольная или фенолформальдегидная смола или их смесь в кол-ве 1,5—30 вес. % от связующего. Твердость связующего, измеряемая пенетрацией при 65° под нагрузкой в 100 *г* в течение 5 сек. составляет 5—30. Неполностью отвержденная смола при контакте с к-той аккумулятора, проникающей в толщу материала с помощью волокон окончательно отверждается, становится кислотостойкой и создает барьер для дальнейшего проникновения кислоты. Б. К.

56194 П. Материалы для изготовления зубных протезов. **Диммер** (Materials especially suitable for use in fabricating prosthetic appliances and dentures fabricated therefrom. Dimmer Charles L.). Пат. США 2678469, 18.05.54

Способ получения материала, пригодного для изготовления зубных протезов, состоит в том, что сополимер 96,0—96,5 вес. % стирола и 3,5—4 вес. % бутадиена смешивают с сополимером, содержащим 75 вес. % стирола и 25 вес. % α-метилстирола, в течение 10 мин. при 171°, смесь формуют в кубики, гранулируют, изготавливают из гранул заготовки, которые затем прессуют в литьевых формах при давл. 35 *кГ/см²*. Содержание в смеси сополимера бутадиена со стиролом составляет 20—40 вес. ч. и сополимера стирола с α-метилстиролом — 60—80 вес. ч. Б. К.

56195 П. Материал для хирургических или зубных протезов и для зубных пломб (Material for surgical or dental prostheses and for dental repairs) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 701122, 16.12.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 3, 112 (англ.)]

Протезы с повышенной прочностью на удар получают из смесей хлорированного поливинилхлорида, содержащего >60% Cl, и метилметакрилата; смесь полимеризуют в месте установки; в качестве пластификатора применяют октилметакрилат. Я. К.

56196 П. Формование термопластичных материалов на червячном прессе. **Хартленд** (Extrusion of thermoplastic materials. Hartland D.) [Bakelite Ltd]. Англ. пат. 698491, 14.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 45 (англ.)]

Для получения блестящей, не требующей полировки поверхности изделий, изготовленных на червячном прессе, необходимо строго контролировать т-ру и режим работы головки червячного пресса, особенно в мундштуке, где т-ра должна быть достаточной для плавления материала, но ниже т-ры его разложения. М. Л.

56197 П. Аппарат для изготовления винтовой нарезки на трубах из пластических масс с волокнистым наполнителем. **Богс** (Apparatus and process for making molded fiber-filled plastic pipe threads.

Boggs Herbert D.) [H. D. Boggs Co., Ltd]. Пат. США 2629894, 3.03.53

Аппарат для изготовления винтовой нарезки на трубах из пластмасс сконструирован так, что непрерывная крученая нить попадает в устройство, где она пропитывается жидкой смолой и затем навивается по спиральной линии на спец. приспособлении, которое может представлять собой стержень с резьбой, в канавку которой укладывается нить. После укладки нити к приспособлению подводится или надевается на него труба из пластмассы и в результате отверждения смолы нить прочно соединяется с цилиндрич. поверхностью трубы. После удаления оправки образуется нарезка, состоящая из непрерывной нити, уложенной по спиральной линии и прочно связанной с поверхностью трубы. И. Р.

56198 П. Способ получения тканей, проницаемых для паров, но не проницаемых для жидкостей. Бифелд, Моррисон (Method of producing vapor permeable fluid impermeable fabric and product. Biefeld Lawrence P., Morrison Albert R.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2673823, 30.03.54

Способ получения проницаемых для паров, но гидрофобных тканей заключается в том, что ткань из стекловолокна обрабатывают композицией из сополимера бутадиена и акрилонитрила и фенольной смолы для покрытия волокон по всей их длине и затем пропитывают полисилоксановой смолой, не совмещающейся с предыдущей композицией; полисилоксановая смола заполняет пустоты, но оставляет микропоры на границе раздела несовмещающихся композиций. Полисилоксановую смолу затем отверждают. Подобным образом обработанные листы можно использовать для изготовления слоистых материалов. В. З.

56199 П. Пропитывающие и клеящие композиции, слоистые материалы и изделия, получаемые из них. Ярсли, Шелтон, Ансуэрт, Читем (Impregnating and adhesive compositions and impregnated and laminated articles and materials made by use thereof. Yarsley V. E., Shelton J. A., Unsworth A. K., Cheetham J. M.) [Kemlall, Bishop and Co. Ltd]. Англ. пат. 700807, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 627 (англ.)]

Пропитывающие и клеящие композиции представляют собой р-р в стироле (или замещенном в ядре алкил- или галоидостироле) полиэфира из многоатомного спирта, итаконовой к-ты и насыщ. многоосновной к-ты. Р-р содержит $\leqslant 1\%$ N-диалкиланилина (с низшими алкилами) и желательно 0,005—0,1 вес. % ингибитора полимеризации, напр. гидрохинона или его диметилового эфира. Перед применением в композицию вводят катализатор (перекись бензоила). Композиции применяют, напр., для изготовления электромашинной изоляции. Смесь 1837,5 *г* итаконовой к-ты, 2775 *г* фталевого ангидрида и 2325 *г* этиленгликоля нагревают в токе CO_2 до 120°, затем в течение 2 час. до 210° и выдерживают при 210° до завершения отгонки воды (4 часа); после охлаждения до 110° добавляют 3,12 *г* гидрохинона и в течение 5 мин. вводят 1500 *г* стирола. Образующийся вязкий р-р имеет кислотное число 57 Для получения слоистых материалов к 100 *г* р-ра добавляют смесь 4 *г* перекиси бензоила и 18 *г* стирола и непосредственно перед употреблением вводят 0,4 *г* N-диэтиланилина. Хлопчатобумажную ткань пропитывают в течение 15 мин., удаляют избыток смолы, набирают пакет и полимеризуют при 90° и 0,07 *ати* в течение 20 мин. Л. П.

56200 П. Способ производства строительных панелей из отходов хлопчатника (Procédé de fabrication de panneaux á l'aide de tiges de cotonnier et panneau obtenu par ledit procédé) [Panneaux Ligneux, Aktiebolag]. Швейц. пат. 289701, 1.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4741 (нем.)]

Строительные панели из отходов хлопчатника изготовляют путем смешения 2—12% измельченных отходов с р-ром фенопласта или аминопласта и прессования под давлением 5—55 *ат*. Формованные панели нагревают в ВЧ-поле до т-ры $>150°$. Этот же материал может быть использован в качестве связующего для изготовления фанеры. М. Б.

56201 П. Упругие части стен, пола и способ предотвращения их коробления. Мур, Серл (Resilient floor and wall tile and method of preventing objektionable curling thereof. Moore Donald W., Searl Alonzo H.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2670307, 23.02.54

Для защиты от коробления, при действии влаги, частей стен и пола, изготовленных из пластифицированной кумаронинденовой смолы и наполнителя, на ровную поверхность наносят покрытие из р-ра кумаронинденовой смолы. Р-ритель частично растворяет связующее, и после высушивания образуется прочное водонепроницаемое покрытие, препятствующее контакту с влагой и защищающее строительные детали. Б. К.

56202 П. Покрытие деревянных панелей синтетической смолой. Окасава (Coating of wooden sheets with synthetic resin. Okasawa Tsutomu) [Nippon Bakelite Co.]. Япон. пат. 5887, 14.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9694 (англ.)]

Листы бумаги пропитывают синтетич. смолой в начальной стадии конденсации, высушивают и напрессовывают на деревянную панель при 160°. Т. Ф.

56203 П. Способ получения влаго- и термостойких склеек ацетилцеллюлозных листов с неорганическим или органическим стеклом. Хагедорн, Рейле (Verfahren zur Herstellung von feuchtigkeitsunempfindlichen, wärmebeständigen Verklebungen von Folien aus Cellulosetriacetat mit anorganischen und organischen Gläsern. Hagedorn Max, Reyle Berthold). Пат. ГДР 4993, 10.04.54

Между ацетилцеллюлозной прослойкой и стеклом применяют промежуточный слой из другого производного целлюлозы, предпочтительно из простых, сложных или смешанных сложных эфиров, в частности из ацетата целлюлозы с содержанием 52—56% CH_3COOH (для силикатного стекла), трипропионата целлюлозы (для стекла из полиметакрилата или полистирола), ацетопропионата, бутирата или ацетобутирата (в виде триэфиров или в гидролизованном виде), а также из высокоэтерифицированных этил- или бензилцеллюлоз с 2—2,75 эфирными группами на одно элементарное звено. Так, ацетилцеллюлозные листы толщиной 0,2 *мм* покрывают с одной стороны слоем в 0,03—0,04 *мм* из ацетата целлюлозы с 52% CH_3COOH, содержащего 40 вес. % смеси пластификаторов — диэтилфталата, трифенилфосфата и *n*-толуолсульфамида (1 : 1 : 1), напр., путем нанесения 20%-ного р-ра в ацетоне или спирто-ацетоновой смеси. Между двумя такими листами закрепляют металлич. ткань на нихромовой проволоки диам. 0,015 *мм* и после набухания в смеси триацетина и этилацетата прессуют при 60—100° между двумя листами стекла, в результате чего получают нагреваемое стекло, отвечающее всем требованиям безосколочного стекла. Я. К.

56204 П. Способ изготовления стеклянных стержней. Мик (Method for fabricating glass rods. Meek Melvin J.) [Sam M. Shobert and Bernhard C. Hagquist]. Пат. США 2684318, 20.07.54

Для изготовления стеклянных стержней множество стеклянных нитей протягивают через жидкую термореактивную смолу, соединяют в пучок, который обжимают для придания определенного поперечного

сечения и для удаления воздушных включений, и пропускают его через печь для отверждения смолы. В процессе отверждения нити пучка находятся под напряжением. При необходимости стержень можно разрезать на части желаемой длины. Б. Т.

56205 П. Устранение дефектов в пленках или листах из пластмасс (Process for reducing weak spots in resinous film or sheeting) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Англ. пат. 710440, 9.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 415 (англ.)]

Дефекты в пленках и листах вызываются присутствием мелких электропроводящих частиц, которые увеличивают мельчайшие отверстия и вызывают течь в деталях, наполненных воздухом. Этот дефект устраняют, подвергая пленку действию высоковольтного электрич. разряда для того, чтобы сжечь или разрушить эти частицы. Пленка затем каландрируется, чтобы рассеять оставшиеся примеси и закрыть отверстия, образовавшиеся в процессе выжигания. Электрич. разряд может быть применен в одной или нескольких точках в процессе каландрирования, но прежде чем пленка пройдет через последние валки. Способ особенно применим для виниловых и полиэтиленовых пленок. И. Б.

56206 П. Способ улучшения скольжения пленок и т. п. (Verfahren zur Verbesserung der Gleitfähigkeit von Filmen, Folien, Überzügen od dgl.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австр. пат. 176366, 10.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2924 (нем.)]

Для улучшения скольжения пленок из полиэтилена или политетрафторэтилена их обрабатывают р-ром поверхностноактивного в-ва, которое связывается пленкой, но не растворяет поверхность и содержит тонко диспергированный полимер (напр., полиэтилен, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиамид). Напр., полиэтиленовую пленку проводят через ванну, содержащую 0,5% продукта конденсации изооктилфенола и окиси этилена и 0,5%-ную водн. эмульсию из 6% стеарата триэтаноламина и 30% полиэтилена с несколько меньшим мол. весом и величиной частиц 7μ. Пленку затем проводят между резиновыми валками и высушивают. Н. Ф.

56207 П. Способ улучшения свойств пленочных материалов. Кремер (Verfahren zur verbesserung der Eigenschaften von filmbildenden Stoffen. Craemer Karl) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.—G.]. Пат. ФРГ 901844, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8453—8454 (нем.)]

Способ улучшения свойств пленочных материалов на основе виниловых смол, диеновых или смешанных полимеров, полиамидов, полиуретанов, фенольных смол, аминопластов или производных целлюлозы отличается тем, что к указанным полимерам добавляют реакционноспособные в-ва, содержащие по крайней мере две алкилениминовые группы (эфиры пировиноградной к-ты и по крайней мере 2 молей 1,2-алкиленимина, гексаметилен-, *м*-фенилен-, толуилен- или хлорфенилендиизоцианаты, содержащие не менее двух этилениминовых остатков или алкиленимиды поликарбоновых или полисульфоновых к-т). Полученные продукты нагревают до, во время или после формования. З. И.

56208 П. Способ изменения отражательной способности предметов из органических материалов. Смакула (Verfahren zur Veränderung der Reflexion von Körpern aus organischem Kunststoff. Smakula Alexander) [Carl-Zeiss-Stiftung]. Пат. ФРГ 883063, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2282 (нем.)

Для повышения отражательной способности предмет включают в виде анода и подвергают действию тихого разряда. Для уменьшения отражательной способности на слой с высокой отражательной способностью наносят слой в-ва с более низкой отражательной способностью, чем у слоя, подвергавшегося действию тихого разряда, напр. слой MgF_2. Я. К.

56209 П. Состав для покрывания изделий из пластмасс и получаемые материалы. Пранс, Ваг (Plastic coating compositon and plastic article coated therewith. Prance Stanley R., Waag Harry O.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2684310, 20.07.54

Слоистый материал состоит из относительно толстого слоя полиметилметакрилата, внешняя поверхность которого покрыта лаком, который состоит из 2,5% нитроцеллюлозы (вязкость 60—80), 73,8% ацетона и 23,7% амилацетата. Тонкий слой лака улучшает внешний вид наружной поверхности. И. Б.

56210 П. Неблестящая покрывная композиция. Хорн, Самко (Nonglare coating composition. Horn Edward N., Samko John. Jr) [Sun Chemical, Corp.]. Пат. США 2651583, 8.09.53

Композиция, образующая тонкую прозрачную неблестящую пленку на прозрачной поверхности, состоит из ∼ 5—20 вес. % водорастворимой растительной смолы, ∼ 0,25—5 вес. % прозрачного водорастворимого смачивающего агента и воды. Я. К.

56211 П. Способ получения тканей. Вальтман (Verfahren zur Herstellung von Textilien. Waltmann Ernst) [Plüschweberei Grefrath G. m. b. H. Grefrath bei Krefeld]. Пат. ФРГ 894236, 22.10.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 4, 391 (нем.)]

На оборотную сторону ворсистой ткани наносят эластичную вспененную пленку из полиэфира и изоцианата. Пленку можно непосредственно получить на ткани или приклеить готовую пленку. Для приклейки пленки применяют полиэфиры в смеси с полиизоцианатами. П. Ч.

56212 П. Изделия из синтетических смол (Articles comprising synthetic resinous material) [British United Shoe Machinery Co., Ltd]. Англ. пат. 704531, 24.02.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 6, 261 (англ.)]

Для изготовления верха обуви, стельки или подметки применяют влагопроницаемые, прочные и эластичные синтетич. материалы, часть которых получается спеканием частиц и имеет микропоры, а другая часть является монолитным материалом и не имеет пор; два разнородных материала могут образовывать целый лист. На материал можно наносить орнамент двух тонов. Микропористую стельку или другие части обуви изготавливают из сополимера винилхлорида и винилацетата (97 : 3) с пластификатором и фенольной смолой или синтетич. воском, или из смеси латекса «Hycar OR 25» со смолой «Saran» в форме порошка или латекса. Смесь латексов осаждают, осадок сушат и перемешивают с пластификатором и (или) вулканизующими в-вами. Микропористые материалы можно приклеивать к монолитным материалам, напр. к коже или резиновой подошве. Б. К.

56213 П. Формующиеся изделия, используемые в соприкосновении с человеческим телом. Эген, Шельциг (Mouldable articles for application to the human body. Egen K., Schelzig M.). Англ. пат. 698255, 14.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 25 (англ.)]

Для формования обычно жестких при т-ре человеческого тела термопластичных синтетич. материалов, соответственно очертаниям частей тела, их нагревают электрич. током и формуют, прикладывая к соответствующим частям человеческого тела. Подходящими материалами являются полимеры винилацетата, винилхлорида, метилметакрилата, этилена, стирола, или полиамиды. Эти материалы вдвое легче обычных, бо-

лее прочны и могут заменять корсеты, бандажи или гипсовые шины. М. Л.

56214 П. Производство пенопластов из термопластичных материалов (Production of closed cell cellular bodies from thermo-plastic masses) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 701066, 16.12.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32,** № 3, 111 (англ.)]

Газы растворяют под высоким давлением в нагретом термопластичном материале (пластифицированном поливинилхлориде, полистироле, их сополимерах или других материалах) в закрытой прессформе, нагревают материал до окончания желатинизации, снижают давление во избежание выброса материала из формы и увеличивают объем материала в форме на 0,2—0,4 от начального объема. Материал постепенно охлаждают, снимают давление и вспенивают. Вместо газа для вспенивания можно применять порообразователь. Б. К.

56215 П. Пеноматериалы и способ их изготовления. Джефрис, Тейлор (Resin foamed structures and the method of making same. Jeffries Frank A., Taylor William H.) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2690987, 5.10.54

Способ изготовления слоистого материала, состоящего из пенопласта, ограниченного стенками, заключается в том, что на внутренние стороны ограничивающих стенок наносят покрытие, помещают вспенивающийся материал между этими стенками и вспенивают его. Пенопласт прочно приклеивается к стенкам и в последующем отверждается вместе с покрытием. Покрытие представляет собой невспенивающуюся композицию из диизоцианатов и алкидной смолы с малым кислотным числом. Пенопласт получают из композиции, совмещаемой с композицией покрытия; он состоит из диизоцианата и алкидной смолы с большим кислотным числом. Б. К.

56216 П. Способ получения пористых пластмасс из смеси пластифицированного поливинилхлорида и порообразователя. Франц (Verfahren zur Herstellung von porösen Kunststoffen aus weichgestellten Polyvinylchlorid nebst Treibmittel. Franz Carl). Пат. ФРГ 883203, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125,** № 10, 2283 (нем.)]

Смесь нагревают перегретым паром в герметически закрытой форме до т-ры на 20° выше т-ры кипения при непрерывном отводе из формы избыточного давления. Я. К.

56217 П. Способ получения мембран для диализа щелочей. Хильдебрандт (Verfahren zur Herstellung von Dialysiermembranen für die Laugendialyse. Hildebrandt Friedrich) [Spinnfaser A.-G.]. Пат. ФРГ 906567, 4. 02. 54 [Das Papier, 1954, **8,** № 17/18, L 95 (нем.)]

Ткани из химически индиферентных или щелочестойких органич. или неорганич. волокон пропитывают в-вами (полиамидами, полиуретанами или поливинильными смолами), образующими пленку, пригодную для проведения диализа. А. К.

56218 П. Сепаратор аккумуляторных батарей. Кларк (Storage battery plate separator. Clark Edward). Пат. США 2669599, 16.02.54

Покрытие для сепараторов аккумуляторных батарей, подвергающихся сотрясениям, состоит из непроницаемой пленки из сополимера винилхлорида и винилацетата толщиной 0,9 *мм*. М. В.

56219 П. Сепараторы для аккумулятора и способ их изготовления. Тулмин (Battery separator plate and method of manufacture therefor. Toulmin Harry A., Jr) [Commonwealth Engineering Co.]. Канад. пат. 503967, 29.06.54

Сепараторы для аккумуляторов изготовливают из декстрана (мол. в. 60 000—400 000) водорастворимой, кислотостойкой термореактивной смолы (из фталевого ангидрида и глицерина, также с добавкой триэтаноламина) и порообразователя. Смесь компонентов с добавкой воды формуют в тонкие листы на червячном прессе, которые затем нагревают при 150—250°. Ю. С.

56220 П. Ионообменная смола для выделения лигнинсульфокислот из отработанных сульфитных щелоков. Китаура (Ion exchange resin for separation of ligninsulfonic acids from waste sulfite-pulp liquor. Kitaura Sadao) [Kokoku Rayon Pulp Co.]. Япон. пат. 101, 14.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48,** № 1, 371 (англ.)]

Раствор 2 молей HCl и 1 моля анилина обрабатывают 2 молями 40%-ного CH_2O, продукт р-ции адсорбируют на пористом в-ве (напр., на пемзе), отфильтровывают и промывают водой, обрабатывают 5%-ным водн. NaOH, снова промывают водой и высушивают. 1 *г* полученной таким образом ионнообменной смолы способен адсорбировать 0,1 *г* лигнинсульфокислоты. Я. К.

56221 П. Способ и вещества для удаления анионов. Дадли (Anion extractinon processes and products therefor. Dudley James R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 497141, 27.10.53

Патентуется в-во, способное удалять анионы из жидких сред и представляющее собой практически нерастворимый продукт конденсации 1 моля алкиленполиамина (полиэтиленполиамина), 1—4 молей аминотриазина (меламина) и альдегида (CH_2O). Б. М.

56222 П. Катионообменные смолы. Нейгебауэр, Мейер, Фосс, Лаут (Kationenaustauscher. Neugebauer Wilhelm, Meier Erhard, Voss Julius, Lauth Hellmuth) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 2302, 3.01.53

Патентуется применение в качестве катионообменных смол не растворимых в воде к-т или нерастворимых солей указанных к-т, получаемых путем полимеризации в-в с олефиновыми связями, в таких условиях, при которых образуются пространственные полимеры. Напр., 200 *г* 55%-ной акриловой к-ты смешивают с р-ром 15 *г* глицерина и 50 *г* Na_2CO_3 в 300 *мл* воды, после окончания выделения CO_2 полимеризуют с 1 *г* 3%-ной H_2O_2, массу высушивают и нагревают 4 часа при 200—220°; получают активную смолу, содержащую 15% Na, способного к обмену. Л. П.

56223 П. Способ приготовления анионобменных продуктов путем конденсации хлоркаучука и пиридинового основания (Procédé pour la préparation de produits de condensation destinés à servir d'échangeurs d'anions, on partant du caoutchouc chloré et de base de pyridine) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Франц. пат. 1046032, 2.12.53 [Gummi und Asbest, 1956, **9,** № 1, 43 (нем.)]

Пиридиновыми основаниями действуют на хлоркаучук при 40—60°; полученный продукт затвердевает при 100—140°, затем его измельчают и промывают щелочью. Пример: 1 вес ч. хлоркаучука растворяют в 3 ч. 4-метилпиридина, р-р нагревают 20 час. при 50—60°, 48 час.— при 105° и 24 часа—при 120°, затем измельчают и промывают водой и разб. щелочью. М. Л.

56224 П. Термопластичный клей. Пэр, Пэр (Thermoplastic adhesive. Pare Barbara W., Pare Arthur F.). Канад. пат. 499791, 9.02.54

Термопластичный клей, имеющий т. пл. 65—115°, особенно пригодный для склейки ацетилцеллюлозных пленок, содержит 85—30 вес. ч. толуольного р-ра частично омыленного поливинилацетата, 15—70 вес. ч. пластификатора (этиллактата, ледяной уксусной к-ты) и ≤ 5 вес. ч. стеариновой кислоты. С. Ш.

56225 П. **Способ склеивания. Шлак** (Klebeverfahren. Schlack Paul) [Bobingen A.-G.]. Пат. ФРГ 902539, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8268 (нем.)]

Клей состоит из растворимого метилольного производного линейного полиамида или смешанного полиамида, смеси метилольных производных, также в смеси с другими растворимыми полиамидами. Продукты отверждаются при нагревании или щел. обработке. Я. К.

56226 П. **Паста для ремонта изделий из кожи. Клархак** (Reparaturpaste für Gebrauchsgegenstände aus Leder. Klarhack Otto). Пат ФРГ 881093, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3148 (нем.)]

Паста для починки изделий из кожи (для приклейки подошв) состоит из отверждающейся смеси из искусств. смолы, высыхающих масел и волокон, соответствующих кожевенным по эластичности, устойчивости к истиранию и т. д. Напр., паста состоит из 50 ч. поливинилацетата, 20 ч. льняного масла, олифы или ворвани и 30 ч. волокон кожи. К смеси можно также добавлять сиккативы. И. Э.

56227 П. **Производство высококачественной электрической изоляции из синтетических термопластичных веществ** (Production of high-grade dielectric insulations from synthetic thermoplastic substances) [Badische Anilin-und-Soda-Fabrik]. Англ. пат. 711079, 23. 06. 54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 461 (англ.)]

Диэлектрическая проницаемость термопластичных синтетич. материалов (полистирола, полиизобутилена, полиэтилена, поливинилхлорида, полиметакрилатов и их сополимеров или смесей) может быть понижена путем применения изоляции пенистой структуры; последняя получается следующим способом: термопласт, покрывающий проводник, подвергают действию жидкой смеси р-рителей, в которых он только набухает, но не растворяется; по крайней мере один из р-рителей должен иметь более низкую т-ру кипения, чем т-ра размягчения термопласта. Набухший термопласт затем нагревают. Обработка жидкой смесью производится либо распылением, либо действием паров. Нагревание может осуществляться ИК-лучами. Для полистирола используют смесь бензола и петр. эфира (10 : 90), а для поливинилхлорида — смесь ацетона и метилацетата (10 : 90) с последующим нагреванием обработанного поливинилхлорида до 140°. А. Л.

56228 П. **Улучшенные покрытия для защиты проводов и электрических кабелей** (Revetement perfectionnés destinés à la protection des fils et câbles électriques) [Soc. Industrielle de Liaisons Electriques]. Франц. пат. 1024860, 8.04.53 [Rev. gèn. Caoutchouc, 1953, **30**, № 10, 768 (франц.)]

Покрытия имеют хорошую адгезию к поверхностям, благодаря промежуточному слою между пленкой и защищаемым предметом. Для промежуточного слоя используют, напр., композицию на основе поливинилбутираля, хромата и фосфорной к-ты, которая имеет хорошую адгезию к поверхности. Б. Б.

56229 П. **Заливочная электроизоляционная масса и способ ее изготовления. Херпихбём** (Elektrische Isolierausgußmasse und Verfahren zu deren Herstellung. Herpichböhm Ernst) [VEB Transformatorenwerk «Karl Liebknecht»]. Пат. ГДР 6754, 15.03.54

Патентуется заливочная электроизоляционная масса, содержащая (в ч.) 55 битума, 15 трансформаторного масла и 30 поливинилового спирта. Способ изготовления массы состоит в том, что поливиниловый спирт растворяют в нагретом до 120° масле и р-р выливают в расплавленный битум при 140—150°. А. Б.

56230 П. **Изолированный проводник и способ его изготовления** (Insulated electrical conductor and process of producing same] [E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc.]. Англ. пат. 692480, 10. 06. 53 [Rubber Abstrs, 1953, **31**, № 9, 384 (англ.)]

Изоляция для электрич. проводника представляет собой стеклянную ткань, пропитанную политетрафторэтиленом или сополимером 60—85% тетрафторэтилена с 15—40% этилена или другого мономера, имеющего двойную связь. На пропитанную ткань накладывают стеклянную ленту и расплавляют полимер, который прочно связывает изоляцию. Покрытие имеет повышенные диэлектрич. свойства и высокую устойчивость к истиранию. С. И.

56231 П. **Способ получения трубок для электроизоляции из линейных полимеров с температурой плавления 200° и выше. Домен** (Verfahren zur Herstellung von Schläuchen, vorzugsweise für elektrische Isolation, aus linearen Superpolymeren mit einem Schmelzpunkt von 200° und mehr. Domin Bernhard). Пат. ГДР 6914, 22.03.54

Трубки из линейных полимеров с т-рой плавления ⩾ 200° формуют с помощью сопла с кольцевым отверстием, которое позволяет уменьшить конусность трубки и существенно понизить наружное давление охлаждающей воды на еще не отвердевшую трубку, внутри которой можно также создавать противодавление. Образовавшуюся трубку растягивают с помощью вальцов с канавками при одновременном действии сухого или влажного обогрева в одну или несколько ступеней. Непосредственно при формовании трубки ее можно наносить на многожильный кабель без вытяжки, либо на одножильный провод; при этом вследствие хорошей адгезии скорость вытяжки провода может быть большей, чем скорость выдавливания массы. Напр., отформованную трубку в еще жидком состоянии непосредственно после выхода из сопла подвергают действию устройства, разбрызгивающего охлаждающую воду и смонтированного концентрически по отношению к оси трубки. Л. П.

56232 П. **Покрытия для защиты проводов и электрических кабелей.** Revêtement destinés à la protection de fils et câbles électriques) [Soc. Industrielle de Liaisons Electriques]. Франц. пат. 1024858, 8.04.53 [Rev. gén. Caoutchouc, 1953, **30**, № 10, 767 (франц.)]

Покрытия для защиты непроницаемой оболочки проводов и кабелей изготавливают из металлич. листов или проволоки, которые в отдельности покрыты термопластичным материалом, напр., поливинилхлоридом, полиамидами, смесями на основе полиизобутилена, или в-вами, не поддерживающими горения, напр. полихлоропреном или хлоркаучуком. Б. Б.

56233 П. **Прессованные материалы** (Moulded products) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Австрал. пат. 155139, 25.02.54

Приспособление для произ-ва стержней, блоков и профилей отличается тем, что устройство для подачи материала и создания давления является одновременно приспособлением для непрерывного превращения мономеров в высокополимерные соединения. Б. К.

См. также: 53986, 53991, 54094, 54113, 54253, 54260, 54639, 54641, 54644, 54646, 54653—54657, 54662—54676, 54680—54683, 54686, 54688, 54689, 54692, 54693, 54696, 54697, 54840, 54920, 54925, 54995, 55653, 55682, 55748, 55818, 56051, 56252, 56396, 56429, 56582, 56788, 56803, 56814, 56816

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

56234. **Успехи лакокрасочной промышленности, связанные с научными исследованиями. Оуэн** (Paint progress through scientific research. Owen Lloyd

E.), Amer. Paint and Wallpaper Dealer, 1955, **48**, № 1, 29—31, 94, 96 (англ.)

Краткий обзор развития лакокрасочной пром-сти за последние 15—20 лет на основе научных исследований. Б. Ш.

56235. **Исторический обзор производства лаков и красок.** Блом (Farben und Lacke im Laufe der Zeiten. Blom A. V), Schweiz. Brauer-Rundschau, 1955, **66**, № 10, 193—200 (нем.)

Популярный очерк. Н. А.

56236. **Роль продуктов химической переработки нефти в красках** Хейбергер (The role of petrochemicals in paint. Heiberger Philip), Paint and Varnish Prod., 1954, **44**, № 8, 23—27 (англ.)

Обзор сырьевых материалов для лакокрасочной пром-сти, получаемых в результате хим. переработки нефти (глицерин, формальдегид, пентаэритрит, малеиновый и фталевый ангидриды, изофталевая к-та, ацетаты, спирты и др.) К. Б.

56237. **Стандартизация в лакокрасочной промышленности.** Вэйтяну (Industria de lacuri şi vopsele şi standardizarea. Valteanu E.), Standardizarea, 1955, **7**, № 9, 28—31 (рум.; рез. русс.)

Приведен обзор основного сырья, применяемого в лакокрасочных произ-вах. Отмечены работы, проведенные в Румынии, по стандартизации лакокрасочного сырья и продукции и подвергнуты критическому рассмотрению некоторые из действующих румынских лакокрасочных стандартов. Л. П.

56238. **Эмульсионные малярные составы и местные красители.** Сафронов З., Сельский строитель, 1955, № 10, 15—16

Указывается на возможность использования в качестве материалов для малярных работ эмульсий из натуральной олифы, оксоля, новоля или ИМС с известковой водой, а также цветных глин в качестве пигментирующих в-в. Описывается способ приготовления эмульсий. Н. А.

56239. **Применение макового масла в технике живописи.** Бальби (L'olio di papavero nella pittura artistica. Balbi Giorgio), Pitture e vernici, 1955, **11**, № 7, 441—443 (итал.)

Обзор по истории применения в технике живописи макового масла. Библ. 12 назв. И. З.

56240. **Алкидные смолы для лаков.**— (Alkydharze für Lacke —), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 10, 391—395 (нем.)

Перечень алкидных смол, в том числе алкидноэпоксидных и стиролалкидных, выпускаемых различными фирмами. В таблице даны названия, состав, цветность, кислотное число и растворимость всех смол. Н. А.

56241. **Реакционноспособные лаки.** Шмид (Reaktionslacke. Schmid Erich V.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 5, 93—94 (нем.)

Описаны 2 группы реакционноспособных лакокрасочных материалов: полиуретановые и эпоксидные. Описана также грунтовка, состоящая из р-ра поливинилбутираля в спирте и кетонах, в котором диспергирован цинкхромат и отвердитель — спиртовый р-р фосфорной к-ты. Смешение этих р-ров производят перед самым нанесением. Описаны свойства лаков и характерные особенности их применения. Н. А.

56242. **Алкидные смолы на основе 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты. I. Этерификация ангидрида 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты глицерином.** Ранков, Попов (Алкидни смоли на основа 1-фенилнафталин-2,3-дикарбонова киселина. I. Естерифициране анхидрида на 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновата киселина с глицерин. Ранков Г., Попов Ас.), Изв. хим. ин-т Българ. АН, 1955, **3**, 91—124 (болг.; рез. русс., нем.)

Изучалась р-ция, протекающая между ангидридом 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой к-ты (I) и глицерином (II), и характер продуктов, образующихся при различных условиях. Установлено: при нагревании I с II в соответствующих отношениях при т-ре 190—300° получают новые алкидные смолы (III); при взаимодействии I с II сначала происходит образование моноэфира, по месту карбоксильной группы в положении 3. Эта р-ция протекает с большой скоростью и без выделения воды, а последующая этерификация второй карбоксильной группы, в пространственно затрудненном положении 2, протекает очень медленно; при эквивалентном соотношении I и II (3 : 2 молям) этерификация превращается в поликонденсацию типа 3,2 и конечный продукт представляет собой трехмерную неплавкую III, не растворимую в органич. р-рителях; помимо основного процесса этерификации происходят и побочные р-ции: вторичная ангидридизация свободных карбоксильных групп и дегидратация свободных ОН-групп (эти побочные р-ции происходят между функциональными группами различных молекул и способствуют увеличению мол. веса продуктов р-ции); при небольшом избытке I (I : II = 2 : 1 молю) р-ция протекает как при соотношении компонентов 3 : 2, но в этом случае происходит в бо́льшей степени вторичная ангидридизация и в меньшей степени дегидратация свободных ОН-групп. Причем также образуется трехмерный поликонденсат; при небольшом избытке II в более поздних стадиях р-ции наблюдается сильная дегидратация свободных ОН-групп, преимущественно различных молекул, вследствие чего мол. вес продуктов р-ции сильно возрастает; при большом избытке I (I : II = =5 : 1 молю) образуется преимущественно кислый триглицерид, I и III не образуется; при большом избытке II (I : II = 1 : 5 молям) поликонденсация также не имеет места, а образуется диглицериновый эфир I. Л. М.

56243. **Алкидные смолы на основе 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты. II. Модифицированные льняным или подсолнечным маслом алкидные смолы и лаки.** Попов (Алкидни смолы на основа 1-фенилнафталин-2,3-дикарбонова киселина. II. Модифицирани с ленено или слънчогледово масло смоли и лакове. Попов Ас.), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1955, **3**, 125—153 (болг.; рез. русс., нем.)

Изучались условия получения алкидных смол на основе 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой к-ты (I), модифицированных льняным или подсолнечным маслом, исследованы физ.-хим. свойства этих смол, получение из них лаков (II) и проведено практич. испытание технич. качеств пленок II. Для получения смол нагревают при 250° смесь масла, глицерина и ангидрида I. Нет необходимости в предварительном получении смеси моно- и диглицеридов, как при получении обыкновенных глифталевых смол, поэтому операции в данном случае значительно проще. Пленки из II высыхают при обыкновенной т-ре или при нагревании так же как масляно-смоляные II. Пленки отличаются хорошей твердостью, эластичностью и адгезией к металлич. поверхностям, а пленки, высушенные при повышенной т-ре, отличаются незначительной гигроскопичностью и хорошей водонепроницаемостью. Они устойчивы по отношению к минер. маслам, бензину и разб. р-рам крепких к-т, теплостойки, особенно при модификации смол подсолнечным маслом. Пленки II обладают высокой атмосферостойкостью и незначительной скоростью старения, превосходя в этом отношении используемые в практике глифталевые II. Испытания II показали, что они пригодны для различных технич. целей, напр., в качестве электроизоляционных и антикоррозионных покрытий, для покрытия предметов, используемых в работе при повышенной т-ре, как «консервные лаки» и др. Л. М.

56244. **Стабильность бронзовых целлюлозных лаков.** **Даггетт** (The stability of cellulose bronze lacquers. Daggett W. F), Paint. Technol., 1955, **19**, № 216, 299—300 (англ.)
На основании ряда испытаний указывается, что бронзовый порошок (в кол-ве 5%) вызывает желатинирование 10%-ных р-ров нитроцеллюлозы в различных р-рителях менее, чем в трехдневный срок. Позеленение этих р-ров вызывается даже небольшими добавками (недостаточными для хорошей адгезии и блеска) других смол, содержащих смоляные к-ты. Р-ры этилцеллюлозы не желатинируются в присутствии бронзового пигмента, но зеленеют как в отсутствие, так и в присутствии других смол. Во избежание позеленения рекомендуют смешивать с этилцеллюлозой смолы с миним. кислотным числом. Б. Б.

56245. **Латексные и каучуковые краски для окраски поверхностей.** **Андерс** (Latex-und Kautschuk-Farben für den Oberflächenanstrich. Anders Heinz), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 7, 260—262 (нем.)
Краткие сведения о применении красок на основе различных латексов и каучуков, их свойствах, хим. стойкости, прочности на истирание, а также о применяемых пластификаторах, пигментах, эмульгаторах. Л. Ф.

56246. **Производство бронзовых и алюминиевых пигментов.** **Конрад, Дюбе** (La fabrication des pigments de bronze et d'aluminium. Konrad J., Dubay N.), Chim. peintures, 1955, **18**, № 10, 355—357 (франц.)
Описаны основы произ-ва бронзовых Cu- и Al-пудр, применяемых в качестве пигментов. Б. Ш.

56247. **О маслоемкости сажи.** **Эберле** (Zur Ölbedarfsfrage von Russ. Eberle G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 693—696 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Обсуждается точность методов определения маслоемкости сажи, в которых не учтены скорость подачи масла, т-ра определения, давление при перетире сажи с маслом и относительная влажность. Автор рекомендует уточненную методику определения маслоемкости сажи. Н. А.

56248. **Сажа.** **Полфус** (Base blacks. Polfus W. F.), Amer. Ink. Maker, 1955, **33**, № 10, 31—32 (англ.)
Кратко обсуждаются вопросы смачивания сажи, пенетрации связующего, диспергирования сажи, стабильности дисперсии и произ-ва черных красок. Б. Ш.

56249. **Новое в развитии красок.** **Оделл** (New developments in paint. Odell Loren B.), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 10, 13—15 (англ.)
Указано возрастающее применение новых синтетич. (в частности, эмульсионных) красок для окраски знаков и вывесок. Перечислены достоинства и недостатки акриловых, алкидных, эпоксидных, стирольнобутадиеновых смол, производных целлюлозы, смол, содержащих галогены, винилов, различных пигментов. Уделено внимание окраске плексигласа (подготовка поверхности, не допускающая растрескивания, борьба со статическим электричеством) и люминесцентным краскам, содержащим пигмент, обладающий свойством флуоресценции или фосфоресценции. Б. Б.

56250. **Огнестойкие покрытия. Часть II.** **Брашуэлл** (Fire retardant paints. Part II. Brushwell William), Amer. Paint J., 1955, **39**, № 45, 62—63, 66, 68, 70, 72—74 (англ.)
Описаны способы испытаний огнестойких красок (К). Перечислены требования к таким К: миним. содержание горючих в-в, необходимость выделения инертных или негорючих газов, образование глазури плавкими неорганич. составляющими К, образование на поверхности изделия пенообразного защитного слоя, науглероживание поверхности. Основой К являются алкиды, льняное масло или хлорированные полимеры; пластификаторами — хлорированные парафины (25—50% от веса основы), органич. фосфаты и гликоли; пигментами — Sb_2O_3, $CaCO_3$, бораты и др. Рекомендуют вспучивающиеся грунтовки, обработку целлюлозных материалов бурой, борной к-той, SnO_2, TiO_2, Sb_2O_3, фосфатом мочевины, нанесение композиции из Sb_2O_3, хлорированного парафина и наполнителя для резины, или в-в, полимеризующихся после нанесения, напр. фосфатов бромированного, ненасыщ. алкида. Часть I см. РЖХим, 1956, 41407. Б. Б.

56251. **О структуре уплотненных масел.** **Пти** (Toward a better understanding of the structure of bodied oils. Petit Jean), Amer. Paint J., 1954, **39**, № 12, 32, 34, 36, 38 (англ.)
В процессе термич. полимеризации масла помимо р-ций образования (по схеме Дильс-Альдера) ди- и тримеров ненасыщ. жирных к-т протекает ряд побочных р-ций. К числу последних автор относит р-цию переэтерификации и крекинг масла. Возможность протекания р-ции переэтерификации иллюстрируется практич. примером перевода масляного геля в р-р путем нагревания его с сырым маслом. Наличие продуктов распада обнаруживается по росту кислотного числа и выделению летучих в-в в процессе нагревания масла. Замедление процесса в присутствии продуктов распада доказывается тем, что в вакууме (т. е. при условии отгонки этих продуктов) р-ция полимеризации протекает значительно быстрее. Термич. полимеризация отличается от каталитич. как по скорости, так и по составу конечных продуктов. Производился хроматографич. анализ этиловых эфиров жирных к-т, выделенных из льняного масла, полимеризованного до одинаковой вязкости двумя путями: нагреванием при 280° в течение 52 час. и в присутствии 1,6% BF_3 при 110° в течение 47 мин. Установлено, что при каталитич. полимеризации образуется несколько больше тримеров и меньше димеров, чем при термической. К. Б.

56252. **Обзор о новейших жирных кислотах.** **Роу** (Word on the newest fatty acids. Rowe Richard), Canad. Paint. and Varnish Mag., 1955, **29**, № 9, 24—27, 74 (англ.)
Обзор исследований и патентов по получению и применению перегнанных жирных к-т дегидратированного касторового масла в пром-сти лаков и смол. Библ. 27 назв. Б. Ш.

56253. **Исследования в области аутоксидации высыхающих масел.** **О'Нилл** (Some recent studies on the autoxidation of drying oils. O'Neill L. A.), Chemistry and Industry, 1954, № 14, 384—387 (англ.)
Исследовалась р-ция оксидации метиловых эфиров жирных к-т с сопряженными и изолированными двойными связями, а также льняного масла. Установлено, что при наличии сопряженных двойных связей кислород присоединяется непосредственно к ним в положении 1 : 4 и 1 : 2 с образованием моно-, ди- и более высокополимерных перекисей с связями —.С—С—. В случае изолированных двойных связей вначале происходит образование гидроперекисей с активными CH_2-группами и перегруппировка двойных связей в сопряженное положение. Летучие продукты распада перекисей при окислении льняного масла содержат воду, CO_2, альдегиды (главным образом пропионовый) и к-ты (главным образом муравьиную). К. Б.

56254. **Увеличение молекулярного веса при переработке жиров. VIII. Влияние каротиноидов на пленкообразование.** **Кауфман, Гулинский** (Molekülvergrößerungen auf dem Fettgebiet. VIII. Die Beeinflussung der Filmbildung durch Carotinoide. Kaufman H. P., Gulinsky E.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 9, 593—596 (нем.)

Изучено влияние каротиноидов на высыхание (пленкообразование) масел: древесного сырого (I), очищ. (II), а также льняного сырого (III). При добавлении 0,1% каротина (IV) время высыхания Ia уменьшается с 24 до 12 час., при добавке к Iб 0,4% IV—с 40 до 25 час. При добавлении 0,05% IV к II время высыхания уменьшается со 120 до 60 мин., 0,4% IV — с 60 до 10 мин. Время высыхания III с 0,1% IV уменьшается с 72 до 60 час., а другого образца III с 0,4% IV — с 96 до 75 час. При добавлении 0,4 ацетата витамина A (V) время высыхания I уменьшается с 30 до 20 дней, II — с 10 до 60 мин., III — с 85 до 50 час. При УФ-облучении время пленкообразования I без IV меняется от 14 днэй до 180 мин., а с 0,1% IV — с 12 дней до 60 мин., II при УФ-облучении без IV — с 6 час. до 45 мин., с 0,4% IV в темноте время высыхания 1,5 часа, а с 0,1% IV при облучении УФ-светом — 10 мин. В темноте I без V высыхает за 12 дней. III, высыхающее при дневном свете без IV за 24 часа, при УФ-свете и с 0,1% IV высыхает за 60 мин. Добавление 0,2% токоферола (VI) к I увеличивает время высыхания I с 40 до 54 час., II — с 1 до 28 час., III — с 96 до 144 час. При добавлении к I смеси 0,2% VI и 0,2% V время высыхания увеличивается с 30 до 39 час. При добавлении этой же смеси к II время увеличивается с 85 до 93 час. Смесь 0,1% VI и 0,2% IV увеличивает время высыхания I с 40 до 46 час., II — с 1 до 7 час. и уменьшает с 96 до 8 час. время высыхания III. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 14488. А. Б.

56255. **Пластификаторы для лаков.**— (Weichmachungsmittel fur Lacke.—), Dtsch. Farben -Z , 1955, 9, № 11, 432—434 (нем.)

Перечень лаковых пластификаторов, выпускаемых различными фирмами, с указанием названия, состава и основных показателей (кислотное число, цвет, т-ра кипения, т-ра вспышки). Н. А.

56256. **Использование нагрева при нанесении органических покрытий. Фэрри** (The use heat in the application of orgnic finishes. Fairrie J. N. E.), Electroplat. and Metal Finish., 1955, 8, № 11, 389—394 (англ.)

Пленка лака, наносимого на поверхность распылением с подогревом, не мутнеет, т. к. лак охлаждается на поверхности не ниже комнатной т-ры, тогда как лак при обычном воздушном распылении охлаждается на поверхности до т-ры на 8,5—11° ниже комнатной. При этом из пленки более быстро удаляется р-ритель. Оборудование для горячего распыления должно обеспечивать подачу лака в пистолет всегда при одной т-ре и давлении. В Америке была разработана несколько лет тому назад (и применяется в Англии) система безвоздушного распыления краски, основной принцип работы которой заключается в создании таких условий нагрева краски, при которых давление создается парами растворителя. Т. Ф.

56257. **Система однослойного противообрастающего защитного покрытия. Паттерсон** (Un système de protection antirouille à couche unique. Patterson J.), Chim. peintures, 1955, 18, № 10, 359—360 (франц.)

В настоящее время отмечается тенденция к замене системы 3- или 4-слойных покрытий противообрастающими красками однослойным покрытием, с толщиной 60—80 μ. Для достижения хороших результатов необходимо, чтобы покрытие удовлетворяло ряду условий, напр., было бы стабильно, химически инертно, пластично и исключительно стойко к действию УФ-лучей, не пористо, содержало бы правильно выбранные пигменты и могло бы наноситься толстым слоем при помощи распылителя. В качестве связующего можно применять СК («буна», «неорен»), некоторые производные полиэтилена, виниловые сополимеры, эпоксисмолы, бензилцеллюлозу и некоторые битумы, с добавками спец. в-в для увеличения адгезии, стабильности, тиксотропии, предотвращения миграции пластификатора и т. д. Применение пистолета-распылителя встречает затруднения, так как в этом случае необходимо подбирать р-ритель, способный испаряться с такой скоростью, чтобы можно было получать необходимую толщину покрытия при окраске одного и того же места после коротких интервалов времени. Б. Ш.

56258. **Лакировка и сушка. Практические испытания нового способа. Вебер** (Lackauftrag und Lacktrocknung. Praktische Erfahrungen mit einem neuen Verfahren. Weber Max), Holz-Zentralblatt, 1954, 80, № 59, 727 (нем.)

Метод распыления нитролаков с подогревом позволяет сократить вдвое число наносимых слоев. Толщина лакового покрытия на дереве должна составлять для механич. полировки 0,1 *мм*, для ручной — 0,06 *мм* в расчете на то, что при шлифовке снимается 0,01—0,02 *мм*. Т-ра распыляемого лака должна быть 80° при условии снижения ее не более чем до 75° в распылителе. Интенсификация сушки покрытий указанной толщины достигается применением сушилок (с повышенной т-рой), снабженных шиберами, обеспечивающими турбулентное движение горячего воздуха, подаваемого вентилятором. Режим сушки предусматривает предварительную выдержку лакированных изделий на воздухе в течение 30 мин., затем помещение в сушильную камеру при 30° с постепенным повышением т-ры до 50°. При этом время сушки составляет 4,5 часа, в то время как при 20° оно равно 48 час. Для плоских деревянных поверхностей рекомендуется производить лакировку механич. накаткой с применением лаков, высыхающих через 15 мин. Применение указанной технологии позволило увеличить выпуск деревянных футляров для музыкальных инструментов на 60% без увеличения производственных площадей. К. Б.

56259. **Новый метод сушки. Халтгрин** (New drying method is developed. Hultgreen Odd), Paper, Film and Foil Converter, 1955, 29, № 9, 34, 36, 45—46 (англ.)

Описывается система для сушки пленок красок, лаков и синтетич. смол на тканях облучением ИК-лучами в соединении с продувкой воздухом, струя которого уносит пары р-рителя. Т. Ф.

56260. **Практика очистки и окраски фосфатированных оцинкованных листов. Мак-Фи** (Cleaning and finishing practice for phosphated zinc-coated sheets. McFee W. E.), Organ. Finish., 1955, 16, № 7, 11, 13 (англ.)

Общие сведения о процессе окраски. Б. Ш.

56261. **Таблицы примерных красочных пределов на основе колерной системы DIN. Рихтер** (Granzmuster-Tafeln auf der Grundlage des Farbensystems der DIN-Farbenkarte. Richter Manfred), Farbe, 1955, 3, № 5/6, 157—164 (нем.; рез. англ., франц.)

Излагается рациональная схема расчета соотношения цветовых оттенков применительно к таблице цветных эталонов DIN; в качестве практич. примера приводятся 12 основных красочных тонов, применяемых для составления требуемого цвета или оттенка. Н. А.

26262. **Испытания лакокрасочных материалов. Переход из жидкого состояния в твердое (пленкообразование и высыхание) V 8273-3. Цейдлер** (Prüfung von Anstrichmitteln. Ubergang vom flüssigen in den festen Zustand (Verfilmung ,Trocknung) V. 8273-3. Zeidler G.), Arch. techn. Messen, 1954, № 223, 177—178 (нем.)

Описаны употребительные методы определения времени высыхания лакокрасочных материалов. К. Б.

56263. Об определении удельного веса сухих пигментов. Хауг, Функе (Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von trockenen Pigmenten. Haug Robert, Funke Werner), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 8, 309—313 (нем.)

Обзор различных способов удаления оклюдированного воздуха при определении уд. весов сухих пигментов в жидких средах. Сушка пигментов производится при 100° в течение 12 час. Библ. 14 назв. К. Б.

56264. Определение основных свойств лакового покрытия по Гармсену. Гармсен (Ueber Messungen an Lackfarben unter besonderer Berücksichtigung des Lackschichtgerätes nach Garmsen. Garmsen W.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, **21**, № 9, 301—307 (нем.; рез. франц.)

Описание способов испытания основных, характерных для пленок, констант прибором Гармсена (принцип клина). Прибор позволяет определять следующие свойства пленок (при определенной заданной толщине): тонкость перетира, розлив, время высыхания, укрывистость, твердость, эластичность, блеск, адгезию и некоторые другие свойства. Приведены рисунки и графики, дающие представление о способе проведения каждого испытания. Н. А.

56265. Термообработка масел и смол при помощи газа. Вальтер (Gas heat treatment of oils and resins. Walter Leo), Paint and Varnish Prod., 1955, **44**, № 7, 21—25, 66 (англ.)

Общие вопросы нагрева при помощи светильного газа масел и смол при произ-ве лаков и красок, характеристика оборудования. Б. Ш.

56266 П. Силиконовые лаки (Compositions containing organopolysiloxane resins) [Monsanto Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 723989, 16. 02. 55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2950, 1121 (англ.)]

Для получения водонепроницаемых силиконовых лаков применяют органополисилоксановые смолы. Добавление алкилтитаната ускоряет высыхание покрытий при т-ре $< 150°$ и, в некоторых случаях, при т-ре $\sim 20°$. Лак, способный быстро отверждаться при низких т-рах, предназначен для покрытия ткани. Б. Ш.

56267 П. Получение полимеров (для лаковых смол.) (Production of polymers) [Dynamit A.-G. vorm. A. Nobel & Co.]. Англ. пат. 724032, 16. 02. 55 [Paint. Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2950, 1121 (англ.)]

Описаны твердые лаковые смолы на основе полимеров полициклич. диоксоланов. Смолы растворимы в большинстве органич. р-рителей, за исключением низших спиртов, и способны стабилизовать нитроцеллюлозу от действия света; смолы бесцветны, прозрачны, не имеют запаха и пригодны для получения быстросохнущих лаков с хорошими адгезионными свойствами. Д. К.

56268 П. Получение влагостойких пленок и покрытий (Production on moisture-proof coated sheets and films) [British Cellophane, Ltd]. Англ. пат. 692154, 27. 05. 53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, **69**, № 8, 311 (англ.)]

Сплошные водостойкие прозрачные пленки получают, обрабатывая неволокнистые гидрофильные материалы (напр., регенерированную целлюлозу) водн. суспензией винилиденхлоридного сополимера (I). Покрытие, полученное в результате адсорбции тонкого слоя I, сушится до снижения содержания влаги $\leqslant 8\%$ (на абсолютно сухой вес пленки) и оплавляется. I получается сополимеризацией винилиденхлорида с хлорвинилом в соотношении $\geqslant 4:1$. Для улучшения адгезии к подложке в присутствии воды в реакционную смесь вводят 0,1—2.5% (от общего веса загруженных мономеров) одной или нескольких к-т (цитраконовой, итаконовой, мезаконовой, акриловой) и ангидридов (цитраконового, итаконового или их смеси, получаемой при перегонке лимонной к-ты). Для получения гладкой поверхности водостойкого слоя рекомендуется введение в водн. суспензию I 0,01—5,0% (в расчете на вес исходного материала) сульфата нормального алифатич. спирта с 12—24 атомами С (напр., *н*-октадецилового) и 0,05—0,30% жидкой водн. колл. суспензии не растворимых в воде неорганич. в-в, напр. SiO_2 или Al_2O_3. Соотношение между органич. и неорганич. добавками (10—40): 1. К. Б.

56269 П. Лакокрасочные материалы на основе смеси виниловых смол и смол из нефтяных углеводородов. Мейер, Броккетт, Пфеффер (Coating compositions containing vinyl resins and petroleum hydrocarbon resins and products thereof. Maier Curtis E., Brockett Halford E., Pfeffer Edward C.) [Continental Can Co., Inc.]. Канад пат. 497572, 10. 11. 53

Лаки на основе смол виниловых (I) и из нефтяных углеводородов (II) образуют неплавкие и нерастворимые покрытия. (I) представляют собой полимер $(CH_2\text{-}CHX)_n$, где X — в основном галоид и частично ацетатный радикал. Содержание винилацетата в полимере должно быть $\geqslant 5\%$ от I; n — коэфф. полимеризации. II термореактивная и частично полимеризованная, с иодным числом — > 150 и растворимая в ароматич., нефтяных углеводородах, кетонах, сложных эфирах, получается полимеризацией олефинов и диолефинов, образующихся при разложении высококипящих углеводородов. Рекомендуемые соотношения (в %) между I и II соответственно: 95—50 : 5—50 и 95—60 : 5—40. К. Б.

56270 П. Процесс получения лаков, стойких к растворителям. Фосс (Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelbeständigen Lacken. Voss Arthur) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 889667, 14. 09. 53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2280 (нем.)]

Получение лаков основано на применении омыленных сополимеров сложных виниловых эфиров (напр., винилацетата с винилхлоридом), в которых на 1 атом С приходится более двух OH-групп, и смеси р-рителей с водой, содержащих минимум один гидрофильный и смешивающийся во всех отношениях с водой р-ритель, напр. спирт, ацетон, диоксан. К. Б.

56271 П. Сополимеры циклических диеновых соединений и олефиновых производных. Герхарт (Copolymers of cyclic diene compounds and ethylenically unsaturated compounds. Gerhart Howard L.) [Pittesburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2689232, 14.09.54

Для получения лаковой основы, растворимой в жирных маслах, 1 моль соединения, содержащего группы $CH_2 = C <$ и не имеющего сопряженных двойных связей, нагревают не менее чем с двукратным стехиометрич. кол-вом циклопентадиена или полициклопентадиена ф-лы (I). Нагревание производится при т-ре $\geqslant 250°$, но ниже т-ры обугливания компонентов. Для изготовления лака полученный продукт растворяют в высыхающем масле. А. Ж.

56272 П. Композиция на основе винильных сополимеров. Пенн, Сьютер (Composition of vinyl copolymer. Penn George R., Jr, Suter John F.) [Carbide and Carbon Chemicals, Ltd]. Канад. пат. 506263, 5. 10. 54

Пленкообразующая композиция состоит из сополимера (в %): 80—92 винилхлорида, 5—15 винилового спирта и 3—15 винилацетата, пленкообразующих в-в (касторового масла, алкидной смолы, фенолформаль-

дегидной смолы), совмещаемых с указанным сополимером, и органич. р-рителя. Б. К.

56273 П. Получение циклопентадиеновых соединений. **Манди, Мальян** (Production of cyclopentadiene compounds. Mundy C. W. A., Malyan C. R.) [Younghusband, Barnes & Co. Ltd]. Англ. пат. 700766, 9. 12. 53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 4,403 англ.)]

Сополимеры растительных масел (высыхающих или полувысыхающих, или их смесей) с газообразным циклопентадиеном (I) или дициклопентадиеном (II), расщепленным до I, получают, нагревая, напр., льняное масло до 150—260° (предпочтительно до 230°), после чего при этой т-ре в течение 100 час. пропускают ток газообразного I (или II), расщепленного до I. При этом быстро образуются сополимеры масла с I, которые после дополнительной термич. полимеризации могут быть превращены в штандоли (или использованы в подобных процессах) и в последующем применяться взамен высыхающих масел. Помимо льняного масла, могут применяться коноформое, перилловое, табачное, соевое, дегидратированное касторовое, тунговое или ойтисиковое масла или их смеси. К. Б.

56274 П. Способ получения пленок и покрытий. **Морхардт** (Verfahren zur Herstellung von Filmen und Deckschichten. Mohrhardt Erich) [Kurt Herberts and Co., vorm. Otto Louis Herberts]. Пат. ФРГ 889586, 10.09.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 3, 298 (нем.)]

Для получения пленок и покрытий применяются сополимеры из ароматич. винилового углеводорода (преимущественно стирола) и сополимеризующихся с ним компонентов (преимущественно высыхающих или полувысыхающих масел, алкидной смолы и т. д.). Подлежащий покрытию защитным слоем материал обрабатывается р-ром, содержащим, кроме вышеупомянутого сополимера, еще поливинилацетат, а также другие обычно применяемые добавки. Обработанный материал подвергается сушке при нормальной или повышенной т-ре. М. А.

56275 П. Химические процессы и продукты. **Соди** (Chemical process and product. Soday Frank I.) [The United Gas Improvement Co.]. Канад. пат. 493731, 16. 06. 53

Описана композиция, состоящая из эфира ф-лы

$$\overline{CR^1(COOA^1)\ CR^6\ (COOA^2)\ CHR^5\ CR^4 = CR^3\ CHR^2},$$

где одна из групп, обозначенных R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, и R^6 представляет собой метильную группу, а остальные являются атомами водорода. A^1 может быть алкильной, замещенной алкильной, арильной, замещенной арильной, алкиларильной, замещенной алкиларильной, арилалкильной или замещенной арилалкильной группой. A^2 представляет собой водород, алкильную, замещенную алкильную, арильную, замещенную арильную, алкиларильную, замещенную алкиларильную, арилалкильную или замещенную арилалкильную группу. Кроме того, в состав композиции входит еще по крайней мере один компонент, в качестве которого можно применить простой или сложный эфир целлюлозы, природные и синтетич. смолы. Напр., композиция может состоять из сложного (напр., алкильного) эфира метил-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты, простого или сложного (напр., нитрата) эфира целлюлозы, природной или синтетич. смолы. Для получения лака указанную композицию растворяют в органич. растворителе. М. С.

56276 П. Производство сополимеров ароматических виниловых углеводородов и высыхающих масел. **Хаммонд, Уэйкфорд** (Manufacture of interpolymers of aromatic vinyl hydrocarbons and oils. Hammond Wallace T. C., Wakeford Leslie E.) [Lewis Berger and Sons, Ltd]. Канад. пат. 501600, 20.04.54

Способ состоит в нагревании углеводорода, масла и S при т-ре полимеризации. В качестве масла применяют льняное, дегидратированное касторовое (10—70% от веса реакционной смеси в том и другом случае) или тунговое (10—50% от веса реакционной смеси) масла. S применяют в кол-ве 1—2,5% (от веса льняного масла) или 0,5—5% (от веса дегидратированного касторового или тунгового масла). Б. Ш.

56277 П. Составы для покрытий (Coating compositions) [Canadian Industries, Ltd]. Австрал. пат. 155365, 11. 03. 54

Патентуются составы, применяемые с отверждением горячей сушкой после нанесения, содержащие в основном виниловый сополимер со свободными карбоксильными группами и полиэпоксидное соединение, а также защитные покрытия и изделия с покрытиями, получаемые этим методом. М. Г.

56278 П. Тонкодисперсные смолы (Finely-divided resins) [Hercules Powder Co]. Австрал. пат. 156810, 17. 06. 54

Процесс превращения сложных и простых эфиров целлюлозы (I) в мелкий порошок, состоящий из твердых полых шариков, заключается в распылении в нагретую газообразную среду эмульсии I. Последняя получается путем введения в воду: I, несмешивающегося с водой летучего р-рителя для I и пластификатора. К. Б.

56279 П. Способ получения матовых лаков. **Хеймер** (Verfahren zur Herstellung von Mattlacken. Heijmer Gustaf Bristol). Австр. пат. 1755648, 25.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 7, 1604 (нем.)]

Приготовляют смесь мочевинной, меламиновой или алкидной смолы с нитроцеллюлозой в р-ре одного р-рителя или смеси р-рителей, напр. в ксилоле, бутилацетате, этиленгликоле, спирте. К смеси прибавляют кислые, реакционноспособные в-ва (I), способствующие процессу конденсации, напр. HCl, H_3PO_4, $ZnCl_2$, щавелевую к-ту. Р-ция конденсации прерывается через некоторое время после добавления в-в, которые полностью или частично нейтрализуют кислые в-ва, напр. триэтаноламина. Продукт с консистенцией плотной пасты применяют в качестве матирующего средства для целлюлозных светлых лаков. Б. Ш.

56280 П. Усовершенствование в получении покрытий. **Вальден** (Perfectionnements aux procédés pour appliquer des revêtements. Valdene J. de La). Франц. пат. 1028632, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6113 (нем.)

Для точного соблюдения т-ры возгорания фурфуролэфироцеллюлозных лаков напр., применяемых для электрич. проводов, к ним добавляют температурный индикатор, в качестве которого применяют трифенилметановые красители (напр., малахитовый зеленый) или азиновые красители (напр., нигрозин), или их смеси с красителями, которые при т-ре возгорания остаются неизмененными (азокрасители). З. З.

56281 П. Способ получения лакокрасочного материала. **Ребс, Лунквиц** (Verfahren zur Herstellung eines Anstrichmittels. Rebs Hans, Lunkwitz Julius) [Kurt Herberts and Co.]. Пат. ФРГ 888586, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2279 (нем.)]

Доп. к герм. пат. 742666. Лакокрасочный материал получают из остатков от перегонки продуктов окисления после CO-гидрирования омылением указанных остатков водн. NH_3 в среде алифатич. спирта, напр. бутанола, и дальнейшей переработке их в водн. эмульсию, к которой добавляют сиккативы (нафтенаты

или абиетаты Pb, Mn и Co) и пигменты, или растворимые красители. К. Б.

56282 П. Приготовление морозостойких поливинилацетатных эмульсий. Шёнхолз, Моррисон (Preparation of freeze-stable polyvinyl acetate emulsion compositions. Schoenholz Daniel, Morrison George O.) [Shawinigan Products Corp.]. Канад. пат. 500192, 23.02.54

Процесс получения эмульсионных красок (ЭК) заключается во введении в стабильную водн. эмульсию (ВЭ) поливинилацетата (I) 12—50% пластификатора (от веса I), обусловливающего водостойкость и эластичность покрытий; 25—50 об.% пигмента (от сухого остатка ВЭ) и 20—75% водорастворимого синтетич. (неионного, анионного, катионного) поверхностноактивного в-ва (II) (от веса пластификатора). II содержит одновременно гидрофильные и гидрофобные группы и предотвращает коалесценцию частичек смолы при замерзании и оттаивании ЭК. ВЭ содержит I, полученный эмульсионной полимеризацией, и эмульгатор — высокомолекулярный органич. гидрофильный коллоид, содержащий только гидрофильные группы и наиболее эффективный при конц-иях 0,5—4% (от веса ВЭ). Рекомендуется вначале введение в ВЭ водн. дисперсии пластификатора с II и последующая добавка к полученной смеси пигмента. К. Б.

56283 П. Эмульсионные краски из полибутадиенового латекса. Мак-Кей, Вильямс (Polybutadiene latex emulsion paints. Mckay John F., Jr, Williams Sidney F., Jr) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2676930, 27. 04. 54

Полибутадиеновая эмульсионная краска содержит (в ч.) 35—60 полибутадиенового латекса, 15—25 пигмента, 1—3 каолина, 1—3 α-протеина, 0,15—0,25 метилцеллюлозы, 0,01—0,03 металлич. сиккатива и воду в кол-ве, достаточном для получения краски с содержанием 35—60% нелетучих. М. Г.

56284 П. Способ получения красителя кадмиевого красного. Эйниг (Verfahren zur Herstellung von Kadmiumrot. Einig Josef). Пат. ГДР 8381, 28.10.54

Раствор $CdSO_4$ смешивают с р-рами специально приготовленной смеси Se и Na_2S и $BaCl_2$ одновременно или последовательно. Осадок промывают и прокаливают. Для приготовления эмалей осадки селеносульфида Cd и $BaSO_4$ перед прокаливанием смешивают с эмалевой массой. Пример. р-р I—33,4 *кг* $CdSO_4 \cdot 7H_2O$ растворено в 100 *л* горячей воды. Р-р II—19,5 *кг* $Na_2S \cdot 10H_2O$ растворено в 100 *л* горячей воды, причем в этот р-р внесено и растворено еще 2,1 *кг* Se. Р-р III—7,5 *кг* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворено в 50 *л* горячей воды. Горячие р-ры I, II и III смешиваются друг с другом при помешивании одновременно или последовательно. Осадок смеси кадмийселеносульфида и сульфата бария промывается на фильтре Нутча, сушится и прокаливается при 700° полчаса. З. М.

56285 П. Получение комплексного пигмента хромата и силиката свинца (Komplekse blykromat — blysilikatpigmenter) [Titan Co., Inc.]. Норв. пат. 83768, 31.05.54

Указанный пигмент, обладающий хорошими антикоррозийными свойствами, получают из PbO, основного хромата Pb и SiO_2 в присутствии катализатора, путем смешивания, фильтрования водн. суспензии, сушки и прокаливания (обжига) при т-ре 600—650° и размола. Продукт содержит 49, 99 PbO, 5,55% CrO_3 и 43,9% SiO_2. Для получения грунтовочного состава перетирают 50,5% пигмента с 49,5% алкидного связующего, содержащего 24,1% р-рителя (разбавителя). Б. Ш.

56286 П. Покрытия для водонепроницаемых, но паропроницаемых материалов (Coating composition for water impermeable, water vapor permeable fabric) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 152319, 30. 07. 53

Состав для покрытия готовится путем диспергирования в дисперсии водонерастворимого связующего тщательно измельченного, твердого, беспористого наполнителя, имеющего плотность (определенная в толуоле) $\leqslant 1,3$ *г/см³*. Кол-во наполнителя должно быть не менее, чем расчитывается по ф-ле: $x = 45,87 + 21,44y + 0,938y^2 + 1,625\ y^3$ (где x — кол-во наполнителя на 100 *см³* состава, y = 0,1 от величины плотности наполнителя). К. Б.

56287 П. Состав для покрытий (Coating composition) [Goodlass Wall and Lead Industries, Ltd]. Австрал. пат. 155727, 1.04.54

Состав содержит в качестве в-в, задерживающих коррозию железа, бензоат щел-зем. металла, Pb, Zn или их смесей, в кол-ве $\geqslant 2\%$ от общего веса состава. Б. Ш.

56288 П. Получение токопроводящих покрытий на электроизоляционных поверхностях. Майлс, Саутер (Arrangements comprising conducting layers on insulating surfaces. Miles E. E., Souter L. S.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 700851, 9.12.53 [Prod. Fininshing, 1954, 7, № 2, 106 (англ.)]

Токопроводящий слой на электроизоляционных поверхностях, напр. стекле, может быть получен путем нанесения суспензии высокодисперсного серебра в связующем. В качестве последнего рекомендуется термореактивная фенолальдегидная смола, обеспечивающая получение твердого и стойкого к истиранию покрытия. К. Б.

56289 П. Способ получения рициненового масла. Шленкер (Verfahren zur Herstellung von Ricinenöl. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 927629, 12.05.55

Способ состоит в отщеплении воды от касторового масла нагреванием последнего в течение 1—2 час. (с перемешиванием) при ~ 250—290° (предпочтительно при 260—270°) в атмосфере инертного газа (напр., CO_2) в присутствии смешанного катализатора дегидратации из $NaHSO_4$ и H_3BO_3 (или B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_3BO_3$ или другого соединения B), в частности в присутствии 1% или $NaHSO_4$ и 0,5% H_3BO_3. После дегидратации охлаждают смесь до комнатной т-ры (в токе CO_2 или другого инертного газа) и вымывают катализатор водой с т-рой ~ 80°. Способ дает светлый, низковязкий продукт с хорошими сиккативными свойствами. Я. К.

56290 П. Способ производства лаков и красок. Шленкер (Verfahren zur Herstellung von Lacken und Anstrichmitteln. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 882739, 882740, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 3113 (нем.)]

Способ состоит в смешивании р-ров масел или смол в органич. р-рителях (напр., в уайт-спирите) с р-рами бутилата или пропилата железа; применяемые алкоксисоли, содержащие Al в качестве центрального атома, а в качестве внешнего — атом 2-валентного металла (напр., Co, Cu или Mg), растворяют в толуоле или других р-рителях. Р-ры алкоголятов железа рекомендуется стабилизировать добавлением таких таутомерных соединений, которые способны образовывать енольные гидроксильные или кетогруппы, напр. ацетоуксусный эфир или эфир малоновой кислоты. Б. Ш.

56291 П. Способ стабилизации связующих для лаков и красок. Эйгенбергер (Verfahren zur Herstellung von Filmbildnern, Lacken und Anstrichmitteln. Eigenberger Alma). Австр. пат. 174688, 25. 04. 53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, №15, 3342 (нем.)]

К высыхающему при окислении связующему прибавляют алкоголят многовалентного металла (I) и (для стабилизации) летучие органич. соединения с одной

кислой группой (напр., фенольной, или енольной гидроксильной или кетогруппой). I может быть бутилат Pb (II), Zn или Fe, стабилизатором — ацетоуксусный эфир или ацетилацетон. Льняное масло, самоокисляющееся на холоду, можно стабилизировать р-ром II в C_6H_6, причем на каждый *г-атом* следует добавлять 1 моль ацетоуксусного эфира. II следует вводить в таком кол-ве, чтобы высохшее покрытие содержало 10,1% Pb. Б. Ш.

56292 П. Отделка внутренней поверхности ящиков из душистого кедра. Кроккер (Interior finish for cedar chests. Crocker Ernest C.) [The Lane Co., Inc.] Пат. США 2716621, 30.08.55

Внутреннюю поверхность ящиков из душистого кедра покрывают жидким непластифицированным хлоркаучуком, пленка которого не адсорбирует и свободно пропускает душистые в-ва, выделяемые кедром. А. Ж.

56293 П. Горелка для удаления лакокрасочных покрытий. Прент (Device for removing layers of paint. Prent Jaen). Пат. США 2652104, 15.09.53

Предложена конструкция горелки, исключающая соприкосновения удаляемого слоя краски с открытым пламенем. Приведены схема и описание. К. Б.

56294 П. Жидкая полирующая смесь. Уинас (Liquid polishing composition. Wenaas Paul E.) [Simoniz Co.]. Пат. США 2681859, 22. 06. 54

Жидкая полирующая смесь состоит из: 78 вес. ч. летучего р-рителя; 0,75—3,0 ч. окисленного микрокристаллич. воска, растворимого в этом р-рителе, притом в такой степени, что при ~20° остается нерастворившаяся фракция в форме суспензии; 0,5—3,5 ч. жидкого полисилоксана, состоящего в основном из диметилсилоксановых групп и имеющего вязкость при ~20° ~50—1000 *сст*, и 0,25—1,5 ч. ланолиновых спиртов, растворенных в указанном р-рителе. Жидкое соединение кремния и ланолиновые спирты берут в кол-вах, приближающихся к их нижним пределам, при использовании миним. кол-ва воска; кол-ва их могут повышаться в указанных для них пределах вместе с увеличением кол-ва взятого воска. А. Я.

56295 П. Тубы с выдавливающим содержимое поршнем для красок, мазей и других материалов в пасте. Дорник (Containers for tooth-paste, paint, ointment, or other pasty material having a piston extrusion device. Doornik J. M. M. van). Англ. пат. 712882, 4.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2921, 814 (англ.)]

Новый тип тубы для красок со скользящим поршнем для выдавливания содержимого. К. Б.

56296 П. Применение сульфоянтарного эфира дитиофосфата в пигментах типографских красок. Кристофер, Тарантино (Dithiophosphate sulfosuccinate in pigment ink. Christopher George L. M., Tarantino Frank) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507725, 30.11.54

Пигмент, диспергированный преимущественно в неароматич. углеводородах (типографская краска на минер. масле), соединяется с солью щел. металла моноалкильного янтарного эфира диалкилдитиофосфата (I); общее число атомов С в трех алкильных группах составляет ⩾ 18. I представляет собой Ва-соль дигексилдитиофосфато-3, 5, 5-триметилгексиловый эфир янтарной к-ты. Кол-во I должно быть достаточным для образования мономолекулярного слоя пленки, покрывающей пигментные частицы. Б. Ш.

56297 П. Черная гектографская краска для печати. Драуц (Black hectograph printing ink. Drautz Walter G.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 507364, 16.11.54

Краска для гектографич. печатания состоит из приблизительно равных частей смесей А и Б. Смесь А содержит спирторастворимый нигрозин и в меньшем кол-ве красители со слабым черным оттенком — основные бисмарк коричневый и хризоидин Y и красители типа метилфиолетового и основного виктория голубого. Смесь Б содержит смешанные при 100—130° водорастворимые соли красителей —хризоидина, кристаллич. фиолетового, виктория чистого голубого и соль красителя Euchrysine. Процесс произ-ва краски состоит в нагревании смеси А в р-ре летучего алифатич. спирта, добавлении полиэтиленгликоля, воска с т. пл. 53,8—56,6°, перемешивании при нагревании до полного испарения р-рителя и смешивании и перетире со смесью Б. Б. Ш.

56298 П. Усовершенствованный способ многокрасочной печати (Procédé perfectionné d'impression en plusieurs couleurs) [Sark (A. I.)]. Франц. пат. 1029959, 9.06.53 [Teintex, 1953, **18**, № 12, 801, 803 (франц.)]

Способ отличается тем, что в состав применяемой печатной краски входят смешанные с пигментом в-ва, делающие печать не растворимой в воде, напр., поливинилхлорид, поливинилацетат, или другие термопластич. или термоотверждаемые смолы, иногда смешанные с виниловым латексом, натуральным каучуком, нитроцеллюлозой и природными синтетич. восками. Краска доводится до необходимой вязкости применением одного или нескольких подходящих р-рителей и в ней могут содержаться утяжелители и пластификаторы. О. С.

56299 П. Контрастные краски для типографских матриц. Хейнек (Contrasting colors for type matrices. Heinecke William). Пат. США 2666002, 12.01 54

Способ затемнения задней поверхности латунных матриц, состоящий в том, что ряд матриц закрепляют в рамке таким образом, чтобы задние их поверхности находились все на одном уровне, после чего на эти поверхности накладывают сухую ленту, пропитанную органич. в-вом содержащим группу $H_2N—C(=S)—$, и ленту нагревают до температуры, достаточной для разложения, по меньшей мере, части органич. соединения, в результате чего задние поверхности матриц окрашиваются в темный цвет. Для указанной цели, в частности, применима лента из стеклянных волокон, пропитанная тиомочевиной с нитроцеллюлозой в качестве связующего между тиомочевиной и волокнами и касторовым маслом в качестве пластификатора нитроцеллюлозы. Я. К.

См. также: 54130, 55787, 56114, 56142, 56159, 56161, 56184, 56368, 56429, 56859, 56860, 56957, 57047

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

56300. Данные по химии древесины *Acacia mollissima*. **Энслин** (Some aspects of the chemistry of black wattle wood. Enslin P. R.), S. Afric. Industr. Chemist., 1954, **8**, № 1, 6—7 (англ.)

56301. Использование отходов лесозаготовок и неликвидной древесины в лесохимической промышленности. Элькин Д. И., Тр. по лес. х-ву. Зап. Сиб. фил. АН СССР, Зап.-Сиб. отд. ВНИТОЛЕС, 1955, № 2, 260—267

Предусматривается газификация древесины с получением древесного газа, направляемого для выработки электроэнергии и извлечения лесохим. продуктов в виде древесноуксусного порошка и смолы или одной кислой смолы при очистке данного газа. Рекомендуется также произ-во древесно-волокнистых плит (или древесного волокна). Л. М.

56302. **Об электропроводности слоя древесного угля. Фельдман Ю. А., Гайлевский Л. И.** В сб.: Искусств. волокно, 1955, № 10, М., 113—119

Буковый уголь начинает хорошо проводить электрич. ток, начиная с т-ры обжига 900° и выше, и быстро разогревается им при напряжении на электродах 50—100 *в*. Электрич. сопротивление слоя букового угля, обожженного до 900°, с увеличением т-ры его нагрева (от 100 до 900°) и мехнич. нагрузки (от 100 до 1000 *кг/м²*) уменьшается в несколько раз. Стабилизация и снижение электрич. сопротивления слоя букового угля в известных пределах возможны путем его уплотнения. А. Х.

56303. **Изучение гидролиза некоторых дальневосточных хвойных пород. Цветаева И. П.,** Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 9, 1000—1005

Получены данные о хим. составе ели аянской, пихты белокорой и пихты сахалинской, которые показывают, что содержание пентозанов у этих пород ниже, чем у европейских хвойных пород (в среднем 5—7% против 9—11%). Содержание целлюлозы и лигнина остается в тех же пределах 43—52% и 26—29% соответственно. Исследуемые породы подвергали раздельному гидролизу. Легкогидролизуемые углеводы переводили в р-р 2,5%-ной H_2SO_4 при нагревании, трудногидролизуемые 80%-ной H_2SO_4 при т-ре $\sim$ 20°. Полученные гидролизаты нейтрализовали $BaCO_3$ до pH 4,5—5,0, упаривали в вакууме до 3,5%-ной конц-ии и сбраживали. Определение РВ производили по способу Бертрана. Маннозу определяли по фенилгидразину, галактозу по слизевой к-те до сбраживания. В р-ре после сбраживания определяли ксилозу и арабинозу. Найдено, что легкогидролизуемые углеводы этих пород при гидролизе переводятся в р-р в кол-ве 8,8—13,4% от веса древесины, и из них 20,8—31,0% составляет манноза, 19,1—32,4% ксилоза. В легкогидролизуемых в-вах белокорой пихты найдено 26,7% уроновых к-т. Трудногидролизуемые углеводы этих пород переходят в р-р при гидролизе в кол-ве 51,3—59% от веса древесины, из них основную часть составляет глюкоза, 11—20% манноза, ксилоза и уроновые к-ты. При автоклавном лабор. гидролизе в три ступени 0,5%-ной H_2SO_4 общий выход РВ составил 33,5-33,9% от веса древесины. А. К.

56304. **Сравнительное изучение различных видов сырья для пентозного гидролиза. Закощиков А. П., Потягайло З. М., Семенко М. Г., Суровова О. Ф.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 9—11

Гидролиз 4 видов сырья: хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, кукурузной кочерыжки и березовых опилок, предварительно облагороженных, проводили кипячением при атмосферном давлении, модуле 6, в течение 60 мин., с 0,5%-ными и с 2,0%-ными р-рами H_2SO_4 Гидролиз с 0,5%-ной H_2SO_4 дал небольшой выход пентоз. Гидролиз с 2.0%-ной к-той идет более глубоко. Способность к гидролизу у различных видов сырья неодинакова как при малой, так и при большой глубине гидролиза. Пентозный гидролиз кукурузной кочерыжки и хлопковой шелухи протекает весьма быстро, гидролиз березовых опилок — медленнее, наиболее медленно гидролизуются пентозаны подсолнечной лузги. Полученные гидролизаты из различных видов сырья резко различаются по составу. Наибольшую доброкачественность имеют гидролизаты кукурузной кочерыжки, наименьшую — подсолнечной лузги. При гидролизе 2%-ной H_2SO_4 меньше всего уроновых к-т содержится в гидролизатах из березовых опилок, наибольшее кол-во в гидролизатах из подсолнечной лузги. А. К.

56305. **Влияние гидромодуля на скорость гидролиза древесной целлюлозы. Корольков И. И., Шарков В. И., Гарманова Е. Н., Крупнова А. В.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 6, 14—15

Проведен гидролиз древесного целлолигнина, содержащего 60% целлюлозы, при 180° 1%-ной H_2SO_4 и модуле 30, 15, 8, 5, 3 и 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 2,5%-ной H_2SO_4 при модуле 3 и 5. Приведенные значения минутной константы, полученные на основании проведенных опытов, показывают что при снижении гидромодуля скорость гидролиза целлюлозы уменьшается; при увеличении конц-ии к-ты в р-ре отрицательное влияние малого гидромодуля на скорость гидролиза полисахаридов устраняется. Уменьшение выхода сахара при малом гидромодуле объяснено уменьшением скорости гетерогенного гидролиза полисахаридов. А. К.

56306. **Промышленное использование сельскохозяйственных отходов. Использование дрока для кормовых дрожжей. Идальго Фернандес-Кано, Реус-Сид** (El aprovechamiento industrial de los residuos agrícolas. Contribucion al empleo del tojo como materia prima para la fabricacion del levaduras — pienso. Hidalgo Fernández-Cano Louis, Réus Cid Antonio), Rev. cienc. apl., 1953, **7**, № 32, 209—214 (исп.)

56307. **Экономика производства фурфурола. Даффи, Уэлс** (Economics of furfural production. Duffey H. R., Wells P. A., Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1408—1411 (англ.)

Приведены соображения об условиях рентабельного произ-ва фурфурола. Ю. В.

56308. **Ковшовые автоматические весы — всем гидролизным заводам. Медведев С. Ф.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 25

Рекомендуется для точного учета сырья установка ковшовых весов ДЩО-200. Ковшовые весы дают возможность уточнять режим варки, устанавливать истинный гидромодуль и снижать расход к-ты и пара на варку. А. К.

56309. **Сушка и пропитка бука петролатумом. Ефимов Г. В., Степанов Н. Н.,** Лесная пром-сть, 1956, № 4, 15—16

В связи с тем, что заготовленная буковая древесина не выдерживает даже кратковременного открытого хранения (поражение мраморной гнилью) рекомендуется пропитка петролатумом (ГОСТ 4096—48) по методу горяче-холодных ванн. Т-ра 1-й ванны 140—150° и конечная 153—155°; 2-й ванны 80—90°. Продолжительность обработки 2,5—3 часа (в 1-й ванне 2—2,5 часа, во 2-й 30—40 мин.). А. Х.

56310. **Опыты пропитки отрезков сосны свежесрубленных и высушенных естественным способом. Хорциг** (Tränkversuche an saftfrischen bis lagertrockenen Fichtenmastenabschnitten. Herzig J.), Elektrizitätswirtschaft, 1953, **52**, № 6, 129—134 (нем.)

Проведена пропитка различными методами р-рами хроммышьяковой соли и каменноугольной смолой. Приведены результаты этой пропитки. А. К.

56311. **Волокна для целлюлозно-бумажной промышленности. Часть. II, III. Грант** (Fibres for pulp and paper manufacture. Part II, III. Grant Julius), Fibres, 1953, **14**, № 9, 321—323; № 10, 368—360 (англ.)

Приведены способы получения целлюлозы из древесины и из растительных материалов, а также рецептуры варочных щелоков и к-т. Часть I см. РЖХим, 1956, 24078. М. Ш.

56312. **Измерители потоков на целлюлозно-бумажных предприятиях. Вальтер** (Flowrators in pulp and paper mills. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1953, **8**, № 4, 215—219 (англ.)

Описаны способы регулирования потоков серы, к-ты, газов, щелоков, отбеливающих реагентов при произ-ве сульфитной, сульфатной, натронной целлюлоз и схемы размещения контролируемых точек по производственным процессам. М. Б.

56313. Непрерывная сульфитная варка. Альгуландер, Рюдхольм, Вильберг (Kontinuerlig sulfitkokning. Allgulander O., Rydholm S., Willberg S.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 15, 542—548 (швед.; рез. англ.)

Описана схема полузаводской установки и ее питающее устройство (подача щепы). Отличительной особенностью схемы является двуступенчатость варки, осуществляемой в двух аппаратах; щепа подается в первый из них снизу вверх и во второй — сверху вниз. Общее время варки 5 час., быстрый (~ 5 мин.) подъем т-ры в варочном аппарате до 100°, медленный (~3 час.) до ~ 120°, новый резкий подъем до 145° и варка при данной т-ре в течение ~ 2 час. Содержание общей SO_2 до конца непрерывной варки остается значительно более высоким, чем при периодич. варке. М. Б.

56314. Использование лиственной и смешанной дровяной древесины в производстве сульфатной целлюлозы. Косая Г. С., Бум. пром-сть, 1954, № 6, 5—10

Расход активной щелочи при варке хвойной древесины (Д) и лиственной практически одинаков для образцов с одинаковым выходом целлюлозы (Ц) при одинаковой степени провара. При сульфатной варке смешанной Д (ель 50%, береза 30%, осина 20%) получена жесткая Ц, пригодная для изготовления высококачественного тарного картона и бумаги. Производственные опыты на з-де «Кехра» показали, что сульфатная Ц, полученная как из балансовой, так и из неокоренной дровяной смешанной хвойно-лиственной Д обладает высокими механич. показателями. Добавка 15—20% лиственной Д к хвойной не вызывает осложнений в произ-ве, добавка 50% и более лиственной древесины замедляет промывку в диффузорах. Рекомендуется подобрать оптимальные технологич. условия, ускоряющие промывку. М. Ш.

56315. Современные методы промывки крафтцеллюлозы под давлением. Армстронг (Modern pressure washing of kraft pulps. Armstrong Bruce), Paper Mill News, 1954, **77**, № 30, 11, 12, 13 (англ.)

Освещены недостатки и преимущества современных методов промывки крафтцеллюлозы в диффузорах, на вакуум-фильтрах и в аппаратах, работающих под давлением. Приведена схема включения последних в технологич. цикл произ-ва и рассмотрен сам метод. М. Б.

56316. К вопросу о распределении ионов в двойном электрическом слое на поверхности целлюлозы. Юрьев В. И., Позин С. С., Билич Л. Н., Материалы Центр. н.-и. ин-та целлюлозн. и бум. пром-сти, 1953, № 40, 185—188

Диафрагмы для исследований приготовлялись из обеззоленных 0,1 н. HCl образцов небеленой сульфитной целлюлозы (СЦ). Для р-ров применялись хим. чистые соли (хлориды натрия, кальция и алюминия) и дистил. вода с электропроводностью порядка $2 \cdot 10^{-16}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Разрыхленная при помощи электромешалки СЦ уплотнялась в ячейку в виде диафрагмы, через которую в течение суток пропускалась дистилл. вода, после чего производились первые измерения в чистой дистилл. воде, затем та же диафрагма насыщалась р-рами солей (РС). После насыщения производились измерения потенциала протекания поверхностной проводимости по отношению РС данной конц-ии. Разработана методика, позволяющая изучать распределение катионов в двойном электрич. слое на целлюлозных материалах в РС. Показано на примере СЦ, что при соприкосновении целлюлозного материала с РС происходит понижение потенциала в первую очередь за счет обменной адсорбции катионов. Электрокинетич. потенциал СЦ по отношению с РС изменяется обычным порядком, как и для других нецеллюлозных материалов. А.К.

56317. Поглощение света производными целлюлозы. Сообщение III. УФ-спектры поглощения целлюлозы, метил- и карбоксиметилцеллюлозы, декстрана и целлобиозы. Трейбер, Фольбингер (Die Lichtabsorption von Cellulosederivaten. III. Mitteilung: Das UV-Absorptionsspektrum von Cellulose, Methyl- und Carboxymethylcellulose, Dextran und Cellobiose. Treiber E., Felbinger W.), Das Papier, 1953, **7**, № 1—2, 13—17 (нем.; рез. англ., франц.) Часть II см. E. Treiber. und W. Lang., Melliand Textilber, 1952, **33**, November Heft.

56318. Влияние поверхностноактивных веществ на обезвоживание нитроцеллюлозы. Розенталь Л. В., Подгорсдецкий Е. К., Хим. пром-сть, 1955, № 2, 48

Введение поверхностноактивного в-ва ОП-10 в водн. ванну, в которой находится нитроцеллюлоза (НЦ), значительно снижает кол-во воды в НЦ после центрифугирования; степень обезвоживания зависит (до известного предела) от кол-ва ОП-10, адсорбированного НЦ. Влияние ОП-10 уменьшается с увеличением фактора разделения центрифуги ($f = w^2r/g$), а также при предварительном измельчении НЦ. Я. К.

56319. Прогресс в использовании отработанных щелоков целлюлозного производства. Часть 1,2. Ван Хорн (Progress in stream improvements. Part 1,2. Van Horn Willis M.), Paper Industry, 1953, **34**, № 12, 1456—1458; 1953, **35**, № 1, 70 —71 (англ.) Обзор. Библ. 83 назв. Е. Г.

56320. Регенерационная печь JMW в производстве сульфатной целлюлозы. Алава (Kokemuksia J. M. W.— soodakattilan käytöstä. Alava Paavo), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 5, 209—215 (фин.; рез. англ.)

Освещены последние основные усовершенствования конструкции регенерационных печей и новые их типы, используемые в произ-ве сульфатной целлюлозы в Финляндии. Описана регенерационная печь Тампелла JMW, ее схема, тепловой и материальный балансы. М. Б.

56321. Приборы для регенерационных печей. Апсон, Джонсон (Instrumentation of recovery furnaces. Upson J. R., Johnson T. C.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 42, 118, 120, 122, 124 (англ.)

Описаны контрольно-регулирующие приборы регенерационной установки целлюлозного з-да «Union Bag and Paper Co». (шт. Георгия, США). Приборами контролируют подготовку щелоков до подачи их в печь, процесс горения, отвод регенерируемых хим. реагентов, парообразование, унос золы и т. д. Приведены схемы работы и монтажа контрольной аппаратуры. М. Б.

56322. Производство ванилина. Клоссек (Przemysł kawowy i Środków odżywczych rozpoczął produkcje waniliny. Kłossek Z.), Techn. przem. spzywcz., 1956, **5**, № 1, 25—26 (польск.)

Описан освоенный польской пром-стью метод получения ванилина (I) из сульфитных щелоков (СЩ) путем их окисления воздухом, в щел. среде. После окисления р-р нейтрализуют H_2SO_4, из которого I экстрагируют ксилолом или толуолом, переводят I в водн. р-р обработкой бисульфитом Na, выделяют к-той и окончательно очищают дистилляцией и перекристаллизацией. Из оставшихся СЩ выделяют лигнин и используют его в качестве наполнителя для резины или для получения дубителей. Я. Ш.

56323. Соотношение между хлорным числом и содержанием лигнина в крафт-целлюлозе. Келлер,

Борлу (Correlation between chlorine number and lignin content of high-yield kraft pulps. Keller E. L., Borlew Peter B.), Tappi, 1955, **38**, №6, 379—383 (англ.)

Показана возможность быстрого (за 30 мин.) определения лигнина (Л) в крафт-целлюлозе (Ц) в процессе ее варки по хлорному числу (ХЧ). Л и ХЧ были определены в 12 промышленных образцах Ц содержащих 8,1—13,9% Л и двух опытных образцах Ц с содержанием лигнина 2,97 и 21,6%. Установлена линейная зависимость между ХЧ и содержанием Л и выведен эмпирич. коэфф. для определения лигнина. В. А.

56324. **Роль химии в производстве целлюлозы и бумаги. Элайс** (Ts'ai Lun was no chemist; But now! Elias R. T.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 49, 44, 46, 48, 50, 52, 112 (англ.)

Популярный очерк. Библ. 117 назв. М. Б.

56325. **Об укорачивании целлюлозных волокон в процессе размола. Корте** (Über die Kürzung von Zellstoffasern während der Mahlung. Corte Heinz), Das Papier, 1954, **8**, № 9/10, 163—172 (нем.)

Приведены результаты многочисленных опытов по размолу, полный математич. расчет уменьшения длины волокна и изменений фракционного состава массы по длине волокна в процессе размола. М. Б.

56326. **О фракционировании массы при непрерывном размоле в роллах. Рейзиньш Р. Э.**, Бум. пром-сть, 1955, № 10, 18—19

Приведены эксперим. данные, подтверждающие возможность получения массы различного помола в любом непрерывно действующем ролле. А. Х.

56327. **Борьба с образованием пены в бумажном производстве. Уэрпса** (La lutte contre la mousse dans l'industrie du papier. Wirpsa A. J.), Papier, carton et cellulose, 1955, **4**, № 5, 108 (франц.)

Перечислены причины пенообразования. Для борьбы с ней применяются антивспениватели в виде жидкости, пасты или твердого в-ва. Большинство жидких антивспенивателей неионогенного типа. Н. Р.

56328. **Турбулентная диффузия на столовых бумагоделательных машинах. Мейсон, Робертсон, Аллен, Уокер** (Turbulent diffusion in fourdrinier machines. Mason S. G., Robertson A. A., Allen G. A., Walker C. W. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 9, 97—108 (англ.)

Описана методика и результаты исследований природы потока массы в напорном ящике и на сетке скоростных столовых бумагоделательных машин с учетом двусторонности и равномерности структуры бумажного полотна. В бумажную массу вводились волокна, содержащие радиоактивные изотопы. Установлено, что течение потока в верхних слоях массы на сетке направлено к приводной стороне машины, а в нижних слоях — в сторону лицевой. В сеточной части скорость движения верхних слоев массы меньше скорости движения слоев, прилегающих к сетке, следовательно масса выходит из под линейки со скоростью, меньшей скорости движения сетки. Верхние слои массы диффундируют в течение более длительного времени, чем нижние. Распределение волокон в формующемся полотне бумаги представляет собой наложение серий гауссовских распределений, уменьшающихся от суконной стороны бумаги к сеточной. В массном потоке на сеточной части машины завихрения латеральной диффузии незначительны. Средний коэфф. диффузии волокна в массном потоке на участке напорный ящик — линейка примерно в 2—3 раза превышает среднюю величину такового на сетке машины. Изложена теория турбулентной диффузии. М. Б.

56329. **Экспериментальный подход к теории сушки бумаги. Гуменюк** (An experimental approach to the theory of paper drying. Goumeniouk Gleb I), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 9, 109—112 (англ.)

Рассмотрены некоторые понятия и параметры процесса сушки бумаги. На основе эксперим. работ показано, что понятие о постоянном состоянии потока тепла, поступающего и проходящего сушильную часть машины, не всегда полностью могут быть применены к различным зонам сушки на машине. Единственно правильным методом является последовательный расчет теплопередачи вдоль сушильной части бумагоделательной машины, с тщательным учетом поглощения и уноса тепла полотном бумаги, проходящем через бумагоделательную машину. М. Б.

56330. **Проблема фильтрации при производстве бумаги. Рист** (The papermaking process as a filtration problem. Wrist P. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 6, 115—119 (англ.)

Замер обезвоживающего действия (ОД) каждого из регистровых валиков, как это делается для определения работы сосунов (по разности давлений), невозможен. Определены величины ОД регистровых валиков путем теоретич. расчетов, хорошо согласуемые с практич. данными работы машины. Приведена методика и ур-ния теоретич. расчета ОД регистровых валиков с учетом рабочей скорости машины и плотности изготовляемой бумаги. М. Б.

56331. **Измерение изменений скорости бумагоделательной машины и отдельных ее секций. Шинн** (The measurement of paper machine draws and speed variation. Shinn D. L.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 13, 200—203 (англ.)

Освещены результаты и методы контрольных замеров изменений скорости на 36 бумагоделательных машинах фирмы «Crow Zallerbach Corporation». Описан принцип работы аппаратуры, используемый для произ-ва измерений. Изменение скорости бумагоделательной машины и ее отдельных частях находится в тесной зависимости и является функцией механизма всей системы бумагоделательной машины, в частности типа ее привода (паровой двигатель или электродвигатель). М. Б.

56332. **Системы удаления конденсата на бумагоделательной машине. 1. Устройство и работа простой системы удаления конденсата. Джордан** (Paper machine condensate removal systems. 1. Construction and operation of a simple condensate removal system. Jordan J. C.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 8, 116—119 (англ.)

Описано устройство, действие и схема трехсекционной, продуваемой системы для удаления конденсата из сушильных цилиндров бумагоделательной машины, работающей со скоростью 381,3—396,5 *м/мин*. Система не имеет черпаков, конденсационных горшков, дифференциальных клапанов, гибких соединений, автоматич. воздушных клапанов и другого оборудования, неисправность которого может привести к заполнению сушильных цилиндров водой. М. Б.

56333. **Влияние удаления воды на свойства бумаги. Процесс испарения воды. Ранс** (Effect of water removal on sheet properties. The water evaporation phase. Rance Herbert F.), Tappi, 1954, **37**, № 12, 640—654; Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 13, 210—223 (англ.)

Исследован механизм усадки бумажного полотна (БП) в процессе сушки и возможность установления зависимости между сорбционными свойствами отдельных волокон и усадкой готового БП. Графически представлена зависимость усадки бумаги (Б) от содержания в ней влаги, поверхностного натяжения воды, натяжения БП в процессе ее изготовления на бумагоделательной машине, ориентации волокна и т. д. Усадка отдельных волокон в процессе их высыхания (сморщи-

вание) является обратимой и величина ее может быть определена количественно при растяжении увлажненной Б. Усадка БП в целом в значительной мере явление необратимое, так как здесь особое значение приобретают межволоконные связи. Наличие в БП свившихся между собой изогнутых волокон, также осложняет обратимость усадки Б. Выпрямление таких волокон растяжением приводит к нарушению целостности структуры БП. Деформация Б при ее увлажнении, в основном, объясняется поведением отдельных волокон, составляющих БП. Применение аминовых смол, упрочняющих межволоконные связи снижает явление деформации. Освещено влияние натяжения Б, в процессе ее изготовления, на деформацию Б и ее растяжимость при увлажнении. Исходная влажность БП при его натяжении и степень ориентации волокна в толще БП обусловливает ряд свойств готовой Б. М. Б.

56334. Требования, предъявляемые к печатным бумагам в свете последних исследований. Карлсон (Anforderungen an Druckpapier im Lichte neuerer Forschungsarbeiten. Carlsson G.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 6, 187—195 (нем.)

Обсуждена возможность определения способности бумаги к восприятию краски по ее впитывающей способности в отношении масла, характеру проклейки, качеству поверхности, непрозрачности и деформации. Выведен коэфф., характеризующий эффективность передачи краски с печатной формы на бумагу, представляющий собой соотношение кол-в печатной краски, переданной на поверхность бумаги и оставшейся после печати на форме. М. Б.

56335. Добавки в роллы в бумажном производстве. Дейвидсон (Beater additives in papermaking. Davidson P. B.), Tappi, 1954, **37**, № 1, 18—24 (англ.)

Исследовалось влияние добавок к целлюлозной массе (сульфатной и сульфитной), проклеенной клеем Бевойда или Стайбелита (натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, крахмала, красителей, смачивающих в-в и т. д.), на качество проклейки. Вязкость добавляемых в-в и степень их замещения до некоторой степени оказывают влияние на качество проклейки бумаги. Поведение добавок такого типа в отношении волокна различного происхождения и чернил, используемых для контроля, различно. Проклейка канифольным клеем бумаг, изготовляемых из древесной целлюлозы, может быть заметно улучшена добавлением в ролл одного из опробованных в опытах в-в. Эти же добавки не улучшают проклейки (канифольной) тряпичных бумаг. М. Б.

56336. Смоляной клей в бумажной промышленности. Гофман (Harzleim in der Papierindustrie. Hoffmann Arnold), Mitt. Chem. Forsch. Inst. Wirtsch. Österr., 1953, **7**, № 3, 55—58 (нем.)

Указаны факторы, определяющие характер проклейки. Для установления пригодности канифоли для проклейки определяют т-ру размягчения, кислотное число, число омыления, содержание неомыляемых и относительную вязкость при т-ре ~ 100°. Описаны 4 способа приготовления клея, в том числе варка клея с применением казеина в качестве эмульгатора и варка клея с применением аммиака. А. К.

56337. Опыты по проклейке изделий, формованных из волокнистых материалов. Раушер (Experiences with molded fiber sizing. Rauscher N. F.), Tappi, 1955, **38**, № 9, A188—A189 (англ.)

Фасонные изделия (И), предназначенные для однократного использования (стаканы, тарелки, упаковки для пищевых продуктов и т. д.), формуют с помощью вакуумных устройств с последующей сушкой их током горячего воздуха или нагретыми стенками пуансов. Формовочная масса состоит в основном из древесной массы и небольших кол-в сульфитной или сульфатной целлюлозы. Массу проклеивают в роллах при pH4.5—5. Водо- и жироустойчивость И обеспечивается проклейкой 2% парафинового воска и 0,5% сухого канифольного клея при 15,5—49°. Указана зависимость свойств И от характера проклейки. Описаны различные методы определения степени проклейки И, в том числе и метод Кобба, по которому адсорбционную способность И определяют как разность веса сухого И и его веса после 30-минутного пребывания в нем воды при 21°. Такой метод испытания водоустойчивости И может быть использован для определения их масло- и жироустойчивости. М. Б.

56338. Проблемы влажности в производстве гофрированного картона. Части 2 и 3. Шёнберг (Moisture problems in corrugating operation—Part 2. and 3. Schoenberg William), Fibre Containers, 1953, **38**, № 9, 77, 78, 80—84; № 10, 72, 82—92 (англ.)

Часть 2. Приведены данные об изменении влажности картона в зависимости от влажности среды, характера и степени проклейки, а также о расходе тепла и затратах, связаных с удалением влаги из различных сортов гофрированного картона.

Часть 3. Обзор методов определения влажности различных материалов и основные требования, предъявляемые к приборам для определения последней по всему процессу произ-ва гофрированного картона. См. Часть 1 РЖХим, 1956, 45139. М. Б.

56339. Защитные покрытия на бумажных фабриках и целлюлозных заводах. Колли (Protective coatings in paper and pulp mills. Kelly R. R.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 34, 116—117 (англ.)

Описаны условия нанесения защитных покрытий на оборудование и применение для этих же целей листового пластич. материала на основе синтетич. смол. М. Ш.

56340. Установки для измерения влажности движущегося бумажного полотна. Линде (Trockengehaltsmeßanlagen an laufenden Papierbahnen. Linde F.), Allgem. Papier.-Rundschau, 1953, № 21, 900—904 (нем.)

56341. Сравнение некоторых приборов для определения степени белизны бумаги и целлюлозы (полуфабрикатов). Брехт, Весп (Vergleich einiger Geräte zur Messung des Weissgrades von Papieren und Halbstoffen. Brecht Walter, Wesp Adam), Das Papier, 1953, **7**, № 13/14, 239—251 (нем.; рез. англ., франц.)

Освещены принципиальные устройства и схемы конструкций различных приборов для определения степени белизны бумаги и полуфабрикатов: фотометр Пульфриха; аппарат Ланге; фотометр «Photovolt Corporation»; аппарат Брехта; аппарат фирмы «General Electric Company»; лейкометр фирмы «Zeiss»; аппарат Гофмана фирмы «Spindler and Hoyer»; аппарат — Elko — R и прибор — Elrepho фирмы «Zeiss — Opton». Приведены сравнительные данные по точности определений степени белизны различных бумаг с помощью этих аппаратов и влиянию качества поверхности и цвета оттенка бумаги на результаты определений. Наименее точные результаты получаются при использовании фотометра Пульфриха. М. Б.

56342. Результаты испытания бумаг машинного крашения. Вейнекус (De resultaten van een I. G. T.— onderzoek naar machinegestreken papier. Wijnekus J. M.), Offset, 1953, **8**, № 24, 376—377 (голл.)

Измерение поверхностного натяжения (ПН), произведенные через 10, 20 и 30 сек., показали, что ПН воды на границе с бумагой со временем возрастает. ПН бы-

ло измерено отрывом на торсионных весах листков бумаги размером 5 × 5 *см* от поверхности воды. Различия в найденных величинах ПН объяснены тем, что в краски для крашения бумаги введены различные смачиватели, которые и в различной степени влияют на смачиваемость бумаги водой. К. Г.

56343. Определение природы смол во влагопрочных бумагах с применением красителей. Хауз, Вудберри (Identification of wet-strength resins in paper by a dye-staining technique. House R. R., Woodberry N. T.), World's Paper Trade Rev., 1954, **142**, № 4, 259, 260, 262, 265; Tappi, 1954, **37**, № 6, 255—257 (англ.)

Описан метод распознавания мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол и в-в белкового характера. Метод основан на применении синего кислотного красителя, избирательно абсорбируемого указанными в-вами. М. Б.

56344 К. Целлюлоза и ее производные. 2-е изд. Отт, Сперлин, Графлин (Cellulose and cellulose derivatives. 2nd complet rev. and augm. ed. Part 3. Ed. Ott Emil, Spurlin Harold M., Grafflin Mildred W., New York,— London, Intersci. Publs, 1955, ix, 1056—1601 pp., ill., 96 sh.) (англ.)

56345 К. Автоматическое регулирование процессов целлюлозно-бумажного производства (Учеб. пособие для техникумов). Балмасов Е. Я. М.-Л., Гослесбумиздат, 1955, 248 стр., илл., 6 р. 75 к.

56346 Д. Распределение гемицеллюлоз в соломе льна. Гирдес (The constitution of flax straw hemicellulose. Geerdes James D. Doct. diss., Univ., Minnesota, 1953), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 335 (англ.)

56347 П. Обесцвечивание окрашенной древесины, в частности синевы, вызываемой грибком ***Ceratostomella*. Орт** (Verfahren zum Entfärben von verfärbtem Holz, besonders von durch Blaufäulepilz (*Ceratostomella*) verfärbtem Holz. Orth Reinhard). Австр. пат. 175062, 10.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 915 (нем.)]

В доп. к пат. ФРГ 825312, швейц. пат. 277085 и фин. пат. 25839 смачивают зараженные грибком окрашенные части древесины сосны, бука, клена или дуба при т-ре ~ 20° 15%-ным р-ром NaOH или KOH, вызывающим набухание и разрыхление клеток основных тканей, обрабатывают затем р-ром H_2O_2 для обесцвечивания и наконец удаляют хим. реагенты промывкой водой. Н. Р.

56348 П. Активированный уголь. Миямото (Activated carbon. Miyamoto Kiyotoshi). Япон. пат. 262, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13202 (англ.)]

Рисовую шелуху (Ш) (1 *кг*) обрабатывают 1,5 *л* р-ра $MnCl_2$ (конц-ия не указана), а затем 1,2 *л* 20%-ного р-ра Na_2CO_3. После обработки Ш сушат, нагревают в реторте при 700—800° в течение 1 часа и промывают горячей водой. Продукт кипятят с 10%-ной HCl, промывают водой, сушат, размельчают до размера 80 меш и активируют путем нагревания в течение 1—2 час. при 500°. Н. К.

56349 П. Новый метод разгонки канифоли. Бродерс (Nouvelle méthode de distillation de la colophane. Broders J. G. E.). Франц. пат. 1063767, 6. 05. 54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 968 (франц.)]

Канифоль перегоняют под вакуумом при остаточном давлении от 1 до 5 *мм* рт. ст. (предпочтительнее при 2 *мм* рт. ст.), в атмосфере CO_2 в отсутствие даже следов кислорода. Т-ру канифоли подымают до 240°. Смоляные к-ты почти нацело перегоняются между 210 и 230° при 1—5 *мм* рт. ст. Н. Р.

56350 П. Способ непрерывного получения чистых смоляных кислот и чистых жирных кислот из таллового масла. Шпангенберг (Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung reiner Harzsäuren und reiner Fettsäuren aus Tallöl. Spangenberg Willy Johann Albrecht) [Spangenberg-Werke Willy Spangenberg]. Пат. ФРГ 903852, 11. 02. 54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6618—6619 (нем.)]

Смесь, содержащую в основном смоляные (I) и жирные к-ты отгоняют из таллового масла в тонком слое (<1 *см*) насыщ. паром при 180—300°, в высоком вакууме (остаточное давление < 2 *мм* рт. ст.) в течение < 15 мин. В перегонной колонне при 240—260° отделяют I, остальную смесь отводят в конденсатор (220—230°), откуда конденсирующиеся остатки I возвращают в перегонную колонну, а несконденсировавшиеся пары отводят в другую перегонную колонну (150—180°) для выделения жирных к-т. М. А.

56351 П. Продукты присоединения канифоли к малеиновому ангидриду и их производство. Лоренс, Экхардт (Addition compounds of rosin and maleic anhydride and their production. Lawrence Ray V., Eckhardt Owen S.) [The United States of America, as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2628226, 10.02.53

Патентуется продукт присоединения CCl_4 к малеинопимаровой к-те, имеющий т. пл. 125—130°, который при нагревании в пределах 120—130° и атмосферном давлении разлагается на CCl_4 и малеинопимаровую к-ту, и способ выделения малеинопимаровой к-ты из смеси, получаемой при нагревании ~ 90° канифоли с малеиновым ангидридом. Смесь обрабатывают CCl_4 в кол-ве, достаточном для взаимодействия с ним практически всей малеинопимаровой к-ты в смеси и растворения других компонентов смеси. Кристаллич. продукт присоединения CCl_4 к малеинопимаровой к-те отделяют и разлагают его нагреванием на CCl_4 и малеинопимаровую к-ту. А. К.

56352 П. Канифоль (Rosin) [Standard Oil Development Co]. Англ. пат. 718601, 17.11.54 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2937, 262] (англ.)

Улучшенного качества масла для кабелей получают растворением обработанной канифоли в минер. масле. Масляно-канифольную смесь нагревают до 50—150° с фуллеровой землей, силикагелем или древесным углем, с целью полимеризации абиетиновой к-ты и уничтожения этим двойных связей. Предпочтительнее пользоваться светлой канифолью. М. Г.

56353 П. Метод сульфирования терпенов. Уотсон (Method of sulfurizng, terpenes. Watson Roger W.) [Standard Oil Co.]. Канад. пат. 505860, 14. 09. 54

Нагревают элементарную серу до 154,3—171° (но не выше 204°) и в нагретую серу добавляют небольшими порциями терпены (в жидкой фазе), поддерживая т-ру смеси серы и терпена при 176,5—190° в течение времени, достаточного для полного сульфирования терпена. Последние кол-ва терпена добавляют при 176,5—190°. Т-ру реакционной смеси снижают до ~93—111° и обрабатывают ее сульфидом щел. металла для устранения коррозии от серы, отделяют сульфид щел. металла от сульфированного продукта р-ции и промывают последний р-ром NaCl. Промытый сульфированный терпен перегоняют в присутствии инертного газа при 111—176,5° для удаления непрореагировавших углеводородов и низкокипящих сульфированных терпенов, чтобы получить остаток, содержащий 30—50% S. Продукт применяется в качестве добавки в смазочные масла. И. Р.

56354 П. Эфиры пиноновой и пиноилмуравьиной кислот. Хасселстром (Pinonic and pinoylformic acid esters. Hasselstrom Torsten). Пат. США 2679509, 25.05.54

Патентуется эфир моноциклич. кетотерпенкарбоновой к-ты, напр. пиноновой и пиноилмуравьиной к-т, и жидкого спирта общей ф-лы $A(OH)_n$, где $n = 1—2$, A — алифатич. радикал, имеющий $\geqslant 6$ атомов C, алифатич. радикал простого эфира, имеющий $\geqslant 4$ атомов C, циклоалифатич. радикал или ароматич. радикал в котором бензольное кольцо связано со спиртовым гидроксилом через метиленовую группу. В. В.

56355 П. Способ пропитки пловучего строевого леса, в особенности лиственного. Ронге (Satt att impregnera flottvirke, särskilt av lövträd. Ronge E. W.) [Svenska Cellulosa AB]. Швед. пат. 146614, 24.08.54

Для пропитки применяют полимеризат, получаемый при взаимодействии в подходящих условиях сырого таллового масла и конц. HNO_3. Затем полимеризат разбавляют р-рителем до консистенции, пригодной для обмазки или опрыскивания, и, смотря по обстоятельствам, комбинируют с другими подходящими средствами для пропитки. М. Т.

56356 П. Способ сульфитной варки древесины и других целлюлоз у содержащих материалов с аммониевым основанием (Verfahren zum Aufschließen von Holz und anderen zellulosehaltigen Rohstoffen mit Ammonbisulfitlösungen) [Celulózové a papiernické závody na Slovensku]. Австр. пат. 175785, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1953, 47, № 19, 10227 (англ.)]

Древесину и другой целлюлозусодержащий материал гидролизуют и одновременно регенерируют варочную к-ту р-ром $(NH_4)_2\ SO_3$ и насыщают под давлением отработанный щелок NH_3 до конц-ии последнего 2—3%. После выдержки, в течение некоторого времени, при 150—160°, pH щелока снижается до 2—3, путем введения SO_2. Осажденное органич. в-во (лигнин) отфильтровывают и фильтрат используют либо снова в качестве гидролизующей жидкости, либо перерабатывают для получения SO_2 и NH_3. М. Б.

56357 П. Варка целлюлозы. Холлис (Digestion of pulp. Hollis Robert F.) [Alton Box Board Co.]. Пат. США 2697661, 21.12.54

При произ-ве картона из отходов бумаги, содержащей асфальтовые включения диспергируют последние в виде мельчайших частиц, для чего массу приготовленную из отходов бумаги сгущают по крайней мере до конц-ии 6%; нагревают в пределах ~ 93—232°, поддерживая давление, обеспечивающее сохранение воды в потоке массы; механич. обрабатывают при указанных т-ре и давлении и немедленно охлаждают после механич. обработки. М. Б.

56358 П. Метод отбелки древесной массы. Спароу, Эберл, Бритт (Method of bleaching mechanically disintegrated wood pulp. Sparrow Donald B., Eberl James J., Britt Kenneth W.) [Scott Paper Co.]. Пат. США 2707145, 26.04.55

Предлагается улучшенный метод отбелки водорастворимым гидросульфитом путем добавления в древесную массу этилендиаминтетрауксусной к-ты и солей щел., щел. -зем. металла и аммония этой к-ты сразу же после введения гидросульфита. Гидросульфит и эти соединения находятся в смеси с древесной массой в течение отбелки. С. И.

56359 П. Непрерывный способ отбелки целлюлозы. Танака (Continuous preparation of bleached pulp. Tanaka Ichiro). Япон. пат. 1153, 4. 03. 54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14207 (англ.)]

Целлюлозу, полученную обычным способом, помещают в электролитическую ванну, снабженную нагнетательной диафрагмой и электродами, устойчивыми к действию к-т и щелочей. Р-р обрабатывают карбонатом, бикарбонатом, хлоридом или гидроокисью NH_4, щел. или щел.-зем. металла и подвергают электролизу переменным током или переменным в сочетании с постоянным. М. Ш.

56360 П. Отбелка смеси полусульфитной целлюлозы. Мертфелдт (Bleaching a mixture of sulfite and semi-chemical pulps. Murtfeldt Lawrence W.) [Consolidated Water Power and Paper. Co.]. Пат. США 2723179, 8.11.55

Смесь сульфитной целлюлозы и полуцеллюлозы, требующих различного расхода хлора для их отбелки, отбеливают в несколько стадий, обрабатывая водн. суспензию смеси сначала Cl_2, затем щел. агентом и, в последней стадии, гипохлоритом для получения желаемой степени белизны, причем общее кол-во Cl, вводимое в первой стадии составляет 50—70% всей потребности Cl для отбелки смеси целлюлоз. Ю. В.

56361 П. Отбелка целлюлозы (Cellulose bleaching) [Buffalo Eletro-Chemical Co., Inc.]. Австрал. пат. 164528, 25.08.55

В процессе отбелки целлюлозной массы высокой конц-ии (более 20%) совместным действием H_2O_2 и щелочи сначала прибавляют к целлюлозной массе щелочь, отжимают ее избыток из листа свалявшихся волокон для равномерного распределения в нем щелочи, после чего прибавляют к листу пропитанному щелочью H_2O_2. Ю. В.

56362 П. Способ придания целлюлозным материалам гидрофобных свойств. Гётте (Verfahren zum Hydrophobieren von Cellulose. Götte Ernst) [VEB Deutsches Stydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 5629, 24.09.53

В доп. к пат. ГДР 3694 (см. РЖХим, 1956, 48443) для придания различным целлюлозным материалам (целлюлоза, бумага, картон, древесина, целлюлозные пленки) гидрофобных свойств применяют кислые соли циркония в пересыщенном р-ре углекислого аммония. М. Г.

56363 П. Способ придания огнестойкости целлюлозным материалам. Паник, Салливан (Method for rendering cellulosic materials fire resistant. Panik Irene M., Sullivan William F.) [National Lead Co.]. Пат. США 2668780, 9.02.54

Волокнистый целлюлозный материал пропитывают прозрачным водн. р-ром оксихлоридов титана, одного из ацилированных хлоридов титана (формиата, ацетата, пропионата) или смесей их. Пропитанный материал сушат до удаления 50—75 вес.% впитанного р-ра, в результате чего на обрабатываемом материале образуется прозрачный гель, который затем подщелачивают водн. р-ром щелочи; затем этот материал промывают и высушивают. Соединения титана, удерживаемые целлюлозным материалом, образуют невымываемую устойчивую, прозрачную гелеподобную структуру. Л. М.

56364 П. Метод предохранения регенерированной целлюлозы от прилипания и получаемые из нее изделия. Брилхарт (Method of rendering regenerated cellulose resistant to sticking and article produced. Brillhart William O.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2658843, 10.11.53

Для уничтожения липкости пленок регенерированной целлюлозы их пропускают в мокром желатинированном состоянии через ванну с водн. р-ром гидролизованного органич. эфира кремневой к-ты и соединения общей ф-лы $R^1R^2R^3R^4NX$, где R^1 — алкил, содержащий $\geqslant 12$ атомов C; R^2 и R^3 — алкил с C_{1-20}; R^4 — алкил с C_{1-3}; X — анион органический или неорганический. Н. Р.

56365 П. Способ производства ацетата целлюлозы с высокой степенью этерификации. Крейн (Met-

hod for the manufacture of high acetyl cellulose acetat^. C r a n e C a r l t o n L.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2673202, 23.03.54

При получении ацетата целлюлозы, содержащего ⩾44,4% ацетильных групп, этерификацию прочзводят при т-ре не выше 32,9—93,3° в этерификационной ванне, содержащей $(CH_3CO)_2O$ (I), CH_3COOH и H_2SO_4 (II) в качестве катализатора. Кол-во I должно составлять 3—6 ч. на 1 ч. целлюлозы и к концу р-ции в этерификационной ванне должно быть ⩾ 10% I. Кол-во II должно составлять 0,2—2% от веса целлюлозы; отношение этерификационная ванна: катализатор должно быть в пределах 8 : 1 и 15 : 1. По окончании этерификации добавляют воду, поднимая т -ру до 60—87,8° и нейтрализуют II. Эфир целлюлозы осаждается в воде при 82,2-100°. В. В.

56366 П. Получение производных целлюлозы. Р ё м (Process for working up cellulose derivatives. R ö h m W i l h e l m) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2673163, 23.03.54

В процессе формования композиции, содержащей эфир целлюлозы (ЭЦ) и низшей жирной к-ты, путем ее плавления, а затем продавливания через отверстия, вводится такое кол-во воды в ЭЦ перед плавлением, чтобы получить влажность значительно выше нормальной равновесной влажности, но ниже насыщ. при т-ре плавления ЭЦ. Л. М.

56367 П. Метод приготовления сернокислого эфира целлюлозы. М а л ь м, К р е й н (Method of preparing sulfuric acid esters of cellulose. M a l m C a r l J., C r a n e C a r l t o n L.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2675377, 13.04.54

Целлюлозу обрабатывают спиртом и H_2SO_4 с применением в качестве разбавителя жидкой SO_2. Спирт, взятый для этерификации, относится к алифатич. спиртам, содержащим 1—5 атомов С. Отношение H_2SO_4: спирт в этерифицирующей ванне составляет 90—55%: 10—45%. Соотношение спирта H_2SO_4 к целлюлозе составляет 6—12 : 1, а отношение жидкой SO_2: :целлюлоза 15—75 : 1. H_2SO_4 употребляется в достаточных кол-вах для поддержания р-ции, но меньше тех, которые вызывают заметное растворение сернокислого эфира целлюлозы в реакционной массе. Р-ция проводится при т-ре от —17,8 до 4,4° в течение времени, достаточного для получения сернокислого эфира целлюлозы, растворимого в разбавленной водн. щелочи. Л. М.

56368 П. Получение водорастворимых простых и сложных эфиров и их смесей из углеводов в сухом виде (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Äthern, Estern oder gemischten Äther-Estern von Kohlenhydraten in trockenem Zustande) [Naamlooze Vennootschap W. A. Scholten's Chemische Fabrieken]. Австр. пат. 176565, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5416 (нем.)]

Для получения простых или сложных эфиров, растворимых в холодной и (или) горячей воде, углеводы(I), набухающие или растворяющиеся в горячей воде, смешиваются с небольшим кол-вом воды для образования р-ра, студня или суспензии, после чего добавляется этерифицирующее в-во (II) для получения простого или сложного эфира. Смесь содержащая **II**, **II**, небольшое кол-во воды, и в данном случае щелочь, быстро нагревается до т-ры выше клейстеризации (100—180°); полученный продукт прессуется в тонкие листы и высушивается. Или, I смешивается с водой и щелочью высаживается при нагревании и сухая масса обрабатывается II для получения эфиров. Из картофельной муки и диметилсульфата таким методом получается метиловый эфир крахмала. При смешивании клейстера из муки тапиока и NaOH, с бромэтансульфокислым Na при 70—80°, образуется сульфокислый эфир крахмала. Получаемые продукты применяются для аппретирования и шлихтования, а также для проклейки бумаги, в качестве клеящего и связующего для красок и других в-в. Н. Р.

56369 П. Производство карбоксиметилцеллюлозы. У о л д е к (Manufacture of carboxymethylcellulose. W a l d e c k W i l l i a m F.) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Канад. пат. 506536, 12.10.54

Предложен усовершенствованный способ получения карбоксиметилцеллюлозы (I). Обычный способ получения I действием NaOH и натриевой солью хлоруксусной к-ты (получаемой в момент приготовления) на целлюлозу улучшен введением предварительного измельчения целлюлозной массы в барабане. Частички целлюлозы должны проходить через сито менее 40 меш (большая часть их проходит через сито 100 меш) и иметь насыпной вес по крайней мере 80 *кг/м³*. Непрерывный процесс получения I включает непрерывное перемешивание целлюлозной массы с разрыхлением ее и с одновременным передвижением в горизонтальном направлении. Размеры частицы разрыхленной целлюлозы такие, как указано выше. Обработку р-ром NaOH и действие этерифицирующего агента осуществляют во время разрыхления и передвижения рызрыхленной массы. В результате описанного процесса получается готовая метилцеллюлоза. Тот же процесс проводят при применении р-ров NaOH и этерифицирующего агента конц-ией не ниже 50%. А. С.

56370 П. Натрий-карбоксиметилцелюллоза (Sodium carboxymethyl cellulose) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z., Ltd]. Австрал. пат. 151803, 25.06.53

Для получения водорастворимой натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, масса данной соли в водн. р-ре спирта, смешивающегося с водой, поступает на бесконечную ленту металлич. сетки; водн. р-р стекает через сетку и дополнительно отжимается из образовавшегося рыхлого волокнистого слоя. Л. М.

56371 П. Состав из метилцеллюлозы и метод его получения. Х а н с о н (Methylcellulose composition and method. H a n s o n W i l l i a m J.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2716072,23.08. 55

В порошкообразный состав метилцеллюлозы, способный к увлажнению и растворимый в воде при 0°—40°, входит 30—70 вес. %, метилцеллюлозы, имеющей размер частиц 60 меш и менее (сито системы Тайлора), 20—50 вес. % CH_3COONa, 20—10 вес. % твердого анионогенного синтетич. смачивающего реагента ф-лы: X—(O=)S(=O)—ONa, где X — оксилаурил, остаток амидаполиэтиленоксикислоты жирного ряда из кокосового масла, или алкилфенил (алкил длинноцепной). Некоторые составляющие образуют тонкую дисперсию один в другом. Л. М.

56372 П. Способ удаления окрашенных тел из этилцеллюлозы и ее стабилизации. П а й л (Method for removing color bodies from an ethyl cellulose and stabilizing the same. P y l e G e o r g e H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2711965, 28.06.55

Растворимую в органич. р-рителе этилцеллюлозу (I), содержащую Na, связанный с ее функциональными группами, обрабатывают водн. р-ром низшего алифатич. спирта, содержащим 10—50 вес. % последнего и подкисленного до pH 1,5—3,5 сильной минер. к-той; многократно промывают тем же, но неподкисленным р-ром спирта, причем в последней стадии промывки к неподкисленному р-ру спирта добавляют стабилизирующий агент фенольного характера и получают I, неизменяющегося цвета и с устойчивой вязкостью. Ю. В.

56373 П. Регенерация солей при электрической очистке отходящих газов из печей для сжигания сульфатных щелоков. Ш у б и н с к и й (Verfahren zur Rückgewinnung von Salzen bei der elektrischen Rei-

nigung der Abgase aus Verbrennungsöfen für Sulfatzellstoffablauge. Szubinski Hans-Wolfgang). [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 874986, 27.04.53 [Das Papier, 1953, № 19/10, 99 (нем.)]

Отходящие газы, образующиеся при сжигании черных щелоков (ЧЩ), последовательно пропускаются через сухую электроочистку (СЭ), скруббер (С) и влажную электроочистку (ВЭ), в целях улавливания солей (Na_2SO_4, Na_2S) и устранения неприятного запаха. Щелок, выделяющийся в процессе ВЭ, сгущается в С, причем для снижения содержания SO_3 до пределов, устраняющих необходимость изготовления С и аппаратуры для ВЭ из кислотоупорных материалов, добавляется плав, образующийся при сжигании ЧЩ или NaOH или аналогичных соединений. Соли, выделяющиеся в СЭ, добавляются в ЧЩ вместе с концентратом из скруббера. Н. Р.

56374 П. Способ получения ванилина из отработанных сульфитных щелоков. Рихе, Гнюхтель (Verfahren zur Herstellung von Vanillin aus Sulfitablauge. Rieche Alfred, Gnüchtel Alfred) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 756486, 22.03.54

Для уменьшения расхода щелочи, при получении ванилина из отработанных сульфитных щелоков, сахара и другие подвергающиеся воздействию микроорганизмов в-ва сбраживают, затем щелока сгущают выпариванием до содержания 15—25% сухого остатка, нагревают 0,5—1 час под давлением с р-ром щелочи, концией 40—70 *г/л* до 160—180°, после чего р-р насыщают CO_2 до выделения бикарбоната натрия. Из водн. р-ра ванилин извлекают хлороформом, бензолом или другими р-рителями. Экстракцию можно вести в колонне непрерывным способом. Технич. продукт освобождают от смолистых примесей перегонкой с водяным паром под вакуумом. После перекристаллизации получают чистый ванилин, выход 2,4—2,6% от содержащихся в исходном щелоке сухих в-в или 3,5—4% от лигнина. Расход щелочи превышает выход ванилина лишь в 11,7—14 раз. Н. Р.

56375 П. Этерификация лигнина и лигноподобных веществ. Бём, Дорленд (Etherification of lignins and lignin-like material. Boehm Robert M., Dorland Rodger M.) [Masonite Corp.]. Канад. пат. 499032, 5.01.54

В состав для формования, отличающийся стабильностью, щелочеустойчивостью, термоустойчивостью, устойчивостью к абсорбции воды входит этерифицированный лигнин (Л); этерифицируются гидроксильные группы Л, способствующие его растворению в 1%-ном р-ре щелочи. Лигноцеллюлозный материал перед этерификацией гидролизуют при повышенной т-ре и давлении. Частично гидролизованный материал промывают для удаления водорастворимых соединений, включая к-ты, этерифицируют при нагревании и осаждают этерифицированный Л в присутствии целлюлозы. По другому варианту этерифицированный Л, пригодный для формования, получают смешением материала, содержащего Л с водой и щелочью с последующим добавлением этерифицирующей смеси к р-ру Л в щелочи и нагреванием р-ра. Для приготовления формовочного состава могут служить этерифицированные Л и лигноцеллюлоза, полученные по первому варианту. М. Ч.

56376 П. Автоклав для варки целлюлозы. Хольгерссон, Рудберг, Рюдберг (Digester for cooking cellulose. Holgersson Sigbjörn Paul Herbert Ebbinghaus, Rudberg Mac Sigurd, Rydberg David Rune). Пат. США 2694632, 16.11.54

Автоклав для варки лигноцеллюлозного материала при пониженном давлении состоит из наружного жесткого кожуха, относительно тонкой эластичной из нержавеющей стали футеровки, вакуумного насоса и трубопроводов. Стальная футеровка концентрически примыкает к внутренней поверхности стенок кожуха, между нею и стальной футеровкой имеется непрерывное узкое пространство. Благодаря опоре на стенки жесткого кожуха, предел упругости стальной футеровки не превышается. М. Ч.

56377 П. Способ контролирования степени провара целлюлозы в котле для варки целлюлозы (Menetelmä liuennusasteen tarkastamiseksi selluloosakattilassa) [Storviks Sulfit Aktiebolag, Oekelbo, Ruotsi]. Фин. пат. 27028, 10.05.54

Отбирают пробы (аналогичный пат. 25004) из разных мест по радиусу котла с таким расчетом, чтобы отдельные пробы отвечали одинаковым по размеру кольцевым площадям поперечника котла; из одинаковых долей проб получают смесь, которую анализируют. М. Т.

56378 П. Способ производства бумаги или бумажного полотна. Ельте (Manufacture of sheets of paper or felted fibrous material. Hjelte S. M.). Англ. пат. 720006, 15.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 3, 163 (англ.)]

Волокнистая масса подается на движущуюся сетку таким, образом, что на ней образуется слой, подвергающийся сильному отсасыванию. Непосредственно перед отсасыванием или в его процессе в массу вводится наполнитель, после чего слой подвергается менее интенсивному отсасыванию. В. З

56379 П. Метод и аппарат для нанесения поверхностного покрытия на бумагу (Method and apparatus for coating paper) [Champion Paper & Fibre Co.]. Англ. пат. 698550, 21.10.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 1, 26 (англ.)]

Свеженанесенное на бумагу поверхностное покрытие разглаживается лезвием шабера, при прохождении полотна бумаги по движущемуся транспортеру, внешние слои которого изготовлены из эластичного материала. На поверхность транспортера, перед поступлением на него бумаги, непрерывно наносится тонкая пленка воды, толщина которой регулируется прессующим валом. Прижим лезвия шабера обусловливает растяжение поверхности транспортера в непосредственной близости от лезвия шабера. М. Б.

56380 П. Производство бумаги с покрытием и материал для покрытия. Швальбе, Хайдел, О'Коннор (Manufacture of coated paper and product. Schwalbe Hellmuth C., Hydell Robert C., O'Connor James J.) [The Mead Corp.]. Пат. США 2700621, 25.01.55

К валку аппарата, наносящего покрытие, подается водн. суспензия, содержащая 80—95 вес. ч. минер. пигмента и 15—8 вес. ч. (в качестве связующего) крахмала, смешанного с таким кол-вом воды, чтобы общее кол-во твердых в-в суспензии составляло ~ 60—80%, в суспензии содержится также 3—20 вес. ч. мочевины для снижения вязкости (менее чем 10 *спуаз* по Мак-Микаэлю). Суспензия наносится на поверхность движущегося бумажного полотна в виде равномерно распределенного слоя. В процессе нанесения суспензии на бумагу поддерживают отношение вязкости при высоком напряжении сдвига к общему содержанию твердых компонентов в суспензии в интервале 4—1,5, а отношение вязкости при малом напряжении сдвига к вязкости при большом напряжении сдвига в пределе 75—5. Нанесенное на бумагу покрытие высушивают и подвергают тщательному каландрированию. Присутствие мочевины обеспечивает гигроскопич. пластичность покрытия в процессе каландрирования. Получается бумага с гладкой поверхностью, пригодная для нанесения печатного оттиска. Л. М.

56381 П. Получение бумаги с повышенной прочностью во влажном состоянии. Хатчер ((Production

of paper of superior wet strength. Hatcher David B.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2715065, 9.08.55

Отверждающая растворимая в воде, синтетич. смола, способная придавать бумаге улучшенную прочность во влажном состоянии, представляет собой продукт р-ции в водн. р-ре при pH 4,6—7,0 формальдегида, мочевины и диметиламина, в р-цию вводят 1,8—2,4 моля формальдегида и 0,01—0,3 моля диметиламина на 1 моль мочевины. Ю. В.

56382 П. **Способ покрытия бумаги термопластическими смолами. Ганнинг** (Method of coating paper with thermoplastic resins. Gunning John Pobert). Пат. США 2715088, 9.08.55

Термопластическую смолу нагревают до ее размягчения, выдавливают на поверхность бумаги в виде множества тонких, близко расположенных друг к другу параллельных нитей, расплавляют нити в сплошную пленку и соединяют смолу с бумагой прессованием. Ю. В.

56383 П. **Процесс склеивания бумаги. Жермен** (Process for splicing paper. Germain Leo M.) [Shawinigan Chemicals Ltd]. Канад. пат. 494300, 7.07.53

Наложенные друг на друга кромки кусков бумаги прокладывают пленкой из пластифицированной (частично омыленной) поливинилацетатной смолы и подвергают нагреванию и давлению. Смола для пленки содержит от 45 до 65% (весовых) поливинилацетата с вязкостью 4—20 *спуаз* и от 8 до 30% водорастворимого пластификатора, имеющего по крайней мере одну группу OH в молекуле. Получаемая склейка разрушается полностью в процессе размола. Непрерывное бумажное полотно получается также путем соединения наложенных друг на друга кромок 2 полотен, проложенных вышеупомянутой пленкой при нагревании и давлении. М. Б.

56384 П. **Очистка целлюлозы. Лангмейер** (Purification of cellulose. Langmeier A.) [Hercules powder Co.]. Англ. пат. 713544, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i454 (англ.)]

Целлюлозу, предназначенную для изготовления вискозы или производных целлюлозы, очищают от кремнистых примесей перемешиванием и продуванием воздуха через суспензию целлюлозы в воде (конц-ия 0,1—4%, pH 4—10), содержащую катионоактивный флотационный реагент (четвертичная соль амина смоляной или жирной к-т, напр.: дегидроабиетиламин, или ацетат ди-додециламина) и пихтовое масло или гидроперекись кумола в качестве депрессанта. Пена, содержащая примеси, непрерывно удаляется при перемешивании и аэрации, при этом практически удаляется все кол-во SiO_2 и силикатов, присутствующих в целлюлозе. Напр., из 280 *г* воздушно-сухой целлюлозы хлопка (листовой для вискозы) приготовляют суспензию с конц-ией 1% (целлюлозы), pH 7,7—8,3, добавлением воды, 0,195 *г* соснового масла и 0,14 *г Armac T*. Масса перемешивается и продувается воздухом в течение 5 мин., образующаяся пена непрерывно удаляется. Л. М.

56385 П. **Бумага с улучшенными печатными характеристиками. Грин** (Paper with improved printing characteristics. Green Barrett K.) [The National Cash Register Co.]. Пат. США 2641557, 9.06.53

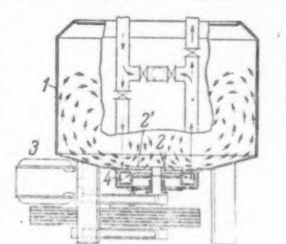
Печатная бумага содержит в качестве в-в, адсорбирующих печатную краску и препятствующих ее растеканию, частицы твердого материала, основная часть которого представляет собой частицы аттапульгита в игольчатокристаллич. форме, характеризуемой хорошими адсорбирующими свойствами. М. Б.

56386 П. **Мягкая впитывающая бумага. Рейнолдс** (Soft bibulous sheet. Reynolds Walter F., Jr] [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2683088, 2683089, 6.07.54

По пат. 2683088, мягкий впитывающий лист из свойлоченных целлюлозных волокон содержит однородно адсорбированный им (0,1—5,0% — к весу волокна) диспергирующийся в воде, водонерастворимый аддукт окиси алкилена с низшим оксиалкиламидом алифатич. или смоляных к-т, имеющих 14—22 атома углерода или их смесей. По пат. 2683089 берут аддукт окиси алкилена с низшим оксиалкиламидом алифатич. или смоляных к-т, имеющих 14—22 атома углерода или их смесей, в кол-ве 0,02—3,0%, растворимый в воде. Л. М.

56387 П. **Аппарат для разбивки на волокна отходов бумаги. Скардаль, Бёрьесон** (Apparatus for defibrating waste paper. Skardal Karl Arvid, Börjeson Olov Birger). Пат. США 2655840, 20.10.53

Аппарат состоит из чана *1* для смешения отходов бумаги с водой; в дне чана *1* имеется круглое отверстие с вмонтированным в него вращающимся лопастным колесом *2*. Лопастное колесо *2* представляет собой горизонтальный диск с плоскими нижней и верхней поверхностями, снабженными лопастями для разбивания массы. Верхняя поверхность диска по периферии снабжена направляющими лопастями и расположена ниже дна чана *1* так, что между ею и дном образуется горизонтальный зазор *2'* для прохождения массы. На нижней поверхности дна, окружающей диск, устанавливается кольцевой насос *3* и нижний комплект лопастей. Насос сообщается с указанным зазором *2'* каналом для всасывания массы и подачи ее вверх к центру нижней поверхности диска с лопастями. Насос имеет кольцевую камеру давления *4*, сообщающуюся с нижним комплектом лопастей насосного колеса на его периферии. М. Б.



56388 П. **Способ изготовления листов для трафаретов и изделий из них. Хувер, Андерсон** (Method of making stencil sheets and resultant article. Hoover Keith S., Anderson Bror E.) [A. B. Dick Co.]. Пат. США 2693426, 2.11.54

Для получения листов для трафаретов наносят на тонкую бумагу покрытие, содержащее в качестве основного пленкообразующего в-ва нитрат целлюлозы и 15—25% пластификатора — полимеризующегося продукта р-ции ароматич. винильного соединения не менее чем с эквимолекулярным кол-вом фенола. Необработанная бумага в сухом состоянии в продольном направлении имеет прочность 500—1100 *г/см*, а в поперечном направлении 10—40% от прочности в продольном направлении; миним. прочность бумаги во влажном состоянии в продольном направлении ~ 40 *г/см*, а вес 480 листов размером 600 × 900 *мм* составляет 2,8—3,8 *кг*. Б. К.

56389 П. **Упаковочный листовой гофрированный материал. Перри, Суоп, Губернатор** (Corrugated packing sheet. Perry Eugene L., Swope Helen M., Gubernator Grace) [Packaging Materials Corp.], Пат. США 2668786, 9.02.54

Новый вид упаковочного целлюлозного листового материала, имеющего на лицевой стороне гофры, состоит из неуплотненной целлюлозы с промежуточными, спрессованными до более высокой плотности, по-

лосами. Противоположная сторона листа имеет выемки (углубления), соответствующие гофрам. На лицевой стороне гофры имеются насечки (бороздки), расположенные перпендикулярно направлению гофрирования; расстояния между гофрами не менее чем ширина гофр. М. Б.

56390 П. Метод нанесения воскового покрытия на картонные коробки. Зинн (Method for application of a wax coating to cartons. Zinn Julius A., Jr). Пат. США 2684308, 20.07.54

Картонные коробки, имеющие боковые стенки, дно и открытый верх, в процессе парафинирования непрерывно поступают с одной стороны аппарата. Отдельные коробки, поддерживаемые спец. приспособлением, проходят через баню с расплавленным парафином, затем избыток парафина удаляют, поддерживая т-ру на таком уровне, чтобы затвердевание парафина было предотвращено; дно коробок движется по нагретой поверхности, за счет чего достигается гладкость поверхности дна коробок. Последние затем подают в охлаждающую зону, где они непрерывно движутся и парафин затвердевает; выгрузка картонок из зоны охлаждения непрерывная. Л. М.

56391 П. Формовочная композиция из целлюлозы, содержащая сосновую смолу, и формованные продукты из этой композиции. Робертс (Moldable cellulose composition containing pine wood resin and molded product made therefrom. Roberts James R.) [Weyerhaeuser Timber Co.]. Пат. США 2714072, 26.07.55

Патентуется смесь из измельченного целлюлозного материала и по меньшей мере 10 вес. % (считая на сухой вес смеси) термопластичной смолы, полученной при очистке сырой экстракционной канифоли. Смола содержит ~30—80 вес. % в-в, нерастворимых в бензине, имеет кислотное число в ~105—140 и плавится (по методу каплепадения фирмы «Геркулес») в интервале 79—100°. Л. К.

56392 П. Прессованные декоративные лигноцеллюлозные изделия. Уилли (Pressed decorative lignocellulosic products. Willey Grant S.) [Canadian Gypsum Co. Ltd]. Канад. пат. 503808, 22.06.54

Для получения плотных прессованных лигноцеллюлозных изделий, имеющих декоративную поверхность, вводят между двумя листами с шероховатой поверхностью необработанного способного затвердевать лигноцеллюлозного материала относительно низкой кажущейся плотности, тонкий легко деформирующийся промежуточный слой с декоративной поверхностью (металлич. фольги или порошкообразного неорганич. материала), прессуют собранные части при достаточном нагреве и давлении до затвердевания листов и разделяют их друг от друга и от промежуточного слоя. Узорные лигноцеллюлозные изделия могут служить для получения декоративных плит. М. Ч.

56393 П. Способ производства изделий из соломы и др. Эман (Sätt att framställa fiberprodukter av halm eller dylikt. Öman E.). Швед. пат. 147824, 23.11.54

Солому (или подобный ей материал) варят с р-ром или суспензией извести (известковая вода, известковое молоко). Полученную после такой обработки соломенную массу одну или в смеси с древесной массой используют для произ-ва пористых волокнистых изделий (плит). М. Б.

56394 П. Древесноволокнистые плиты из лигноцеллюлозы. Лайтхолл, Андерсон (Lignocellulose board. Lighthall Albert C., Anderson Arthur B.). Пат. США 2685529, 3.08.54

Композиция для изготовления древесноволокнистых плит состоит в основном из дефибрированной лигноцеллюлозы, соединенной (для укрепления) в таком отношении с дефибрированной лигноцеллюлозой хвойных, содержащей большое кол-во растворимых в ацетоне в-в, чтобы общее содержание этих в-в составляло 5—45% от веса сухих плит. Н. Р.

56395 П. Способ получения твердых сформованных тел, особенно плит из волокна. Новак (Verfahren zur Herstellung harter Formkörper, besonders Faserplatten. Novak Alfred). Пат. ФРГ 892415, 27.08.53 [Das Papier, 1954, 8, № 7/8, L39 (нем.)]

Волокнистая масса из лигноцеллюлозы обрабатывается 2—5% NaOH, считая на волокнистую массу, а затем не менее 1 часа паром при 7—9 *ати* для активирования лигнина и понижения его т-ры размягчения приблизительно на 100°. Можно также к необработанной или обработанной волокнистой массе добавить активированный лигнин. После 2-часовой обработки волокнистой массы горячим воздухом (160°) по обычному методу изготовляют твердые плиты из волокна с особенно высокой устойчивостью к действию воды. П. Ч.

56396 П. Производство фанеры (Plywood manufacturs) [Monsanto Chemicals (Aust.) Ltdl. Австрал. пат. 154864, 4.02.54

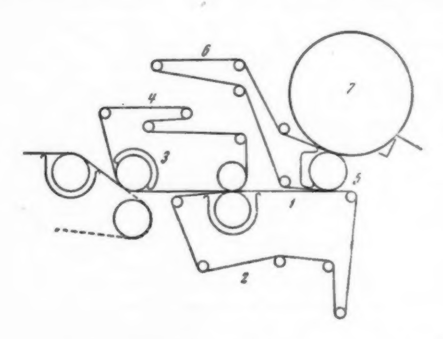
При произ-ве фанеры, волокнистых и жестких плит применяют фенолформальдегидную смолу (ФС) в качестве связующего или клеящего с последующим нагреванием и давлением. Связующий состав содержит ФС и свободный формальдегид, вступающий в р-цию в процессе прессования и последующего отверждения смолы. Патентуется также самый продукт и состав, содержащий ФС и свободный формальдегид. Л. М.

56397 П. Бумагоделательные сукна. Рейс (Papermakers' felts. Race E.). Англ. пат. 695713, 19.08.53 [J. Text. Inst. (Proc. and Abstrs), 1953, 44, № 11, A721 (англ.)]

При изготовлении «сухих» сукон из хлопка или из хлопка с асбестом в них добавляют 3—20 вес.% найлоновых волокон или нитей, улучшающих сопротивление сукон истиранию и разрушению под воздействием тепла и хим. реагентов. По сравнению с сукнами из шерсти и найлона они имеют меньшую усадку в направлении основы. М. Б.

56398 П. Агрегат из нескольких отсасывающих прессов. Бичлер (Suction press assembly. Beachler Edward A.) [Beloit Iron Works]. Пат. США 2666371, 19.01.54

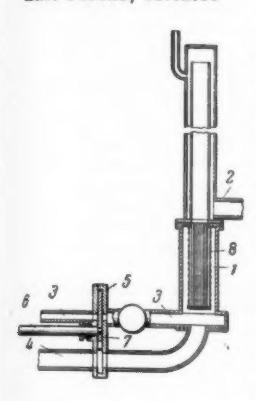
Прессовая часть самосъемочной бумагоделательной машины состоит из первого отсасывающего пресса с верхним массивным валом *1* и нижним сукном *2*,



вакуум-пересасывающего вала *3* (передача бумаги со свободной ветви сетки) со съемным сукном *4*, которое передает бумагу в зазор первого пресса, а само

возвращается обратно. Над сукном первого пресса помещается отсасывающий вал *5* с верхним сукном *6*, одновременно являющийся и горячим прессом. Он пересасывает бумагу с сукна первого пресса и передает ее на большой сушильный цилиндр *7*. С. И.

56399 П. **Аппарат для концентрирования суспензий волокна.** Нильссон (Apparat för koncentrering av fibersuspensioner. Nilsson I. L.). Швед. пат. 148829, 15.02.55



Аппарат состоит из фильтра *1*, снабженного сборником, имеющим свободный сток для фильтрата *2* на бо́льшей высоте, чем расположен фильтр. Отток конц. волокна *3* находится на стороне притока массы. Отток *3* и приток *4* регулируются общим комбинированным вентилем *5*, имеющим вращающийся насаженный на ось *6* диск *7*. Диск попеременно закрывает то приток, то отток. В результате этого образующийся на фильтре слой волокна *8* периодически отделяется с его поверхности давлением столба жидкости фильтрата и поступает в отводящую трубу *3*. М. Н.

См. также: 54128, 54174, 54554—54559, 54562, 54636, 54684, 54685, 54699, 54866, 54995, 55000, 55006, 55117, 55793, 58842; 16198Бх, 16495Бх.

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

56400. **Мировое производство синтетических волокон.** Куси (世界の合成繊維產業・久志宗成), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 5, 196—203 (япон.)

Обзор методов произ-ва. А. П.

56401. **Техническая конференция по волокнам из синтетических высокополимеров.**—(Fachkonferenz «Fasern aus synthetischen Hochpolymeren» von 31. 3 bis 2.4 1955 in Berlin.—), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 6, 235 (нем.)

56402. **К вопросу классификации искусственных волокон.** Усенко В. А., Стандартизация, 1956, № 1, 63—65

Предлагается новая классификация волокон (В). В, получаемые в результате хим. процессов, называют хим., в отличие от природных. Хим. В подразделяются на четыре группы: целлюлозные, белковые, синтетич. и минер. Синтетич. В разделяются на гетероцепные и карбоцепные, а в зависимости от метода синтеза на полимеризационные и конденсационные. Термин «Штапельное В» сохраняется, а «искусств. шелк» заменяется на «филаментные нити» с названием впереди «вискозные», «капроновые» и т. д. Поставлен также вопрос о разработке стандартной международной классификации В. Д. К.

56403. **Радиоизотопы и их применение в текстильной промышленности.** Пиллер, Шевчик (Radioisotopy a jejich použití v textilnim průmyslu. Piller Bohumil, Ševčik František), Textil, 1956, 11, № 1, 3—7 (чеш.)

Обзор применения радиоизотопов для изучения механизма крашения, структуры волокон, процесса прядения, замасливания, удаления статического электричества, регулирования конц-ии красителя в красильной ванне, контроля набивки, отделки, измерения веса текстильных материалов, контроля удаления S с вискозных волокон и др. Л. П.

56404. **Деполимеризация поликапролактама в присутствии карбонатов щелочных металлов.** Вихтерле, Шебенда, Краличек (Über die Depolymerisation von Polycaprolactam durch Alkalicarbonate. Wichterle Otto, Šebenda Jan, Králiček Jaroslav), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 12, 563—566 (нем.; рез. англ., русс.)

Для регенерации загрязненных отходов поликапролактама, непригодных для использования после непосредственного переплавления или очистки методом осаждения, предлагается способ деполимеризации в присутствии Na_2CO_3, по которому получается чистый капролактам (I). Т-ра деполимеризации 300—270°, остаточное давление 18 ± 0,5 *мм* рт. ст. Преимущество Na_2CO_3 перед NaOH и H_3PO_4 заключается в том, что в отсутствие воды не протекают побочные р-ции. Обсуждается механизм процесса деполимеризации, по которому, при использовании щел. катализаторов, деполимеризация может протекать не только за счет отщепления концевых звеньев полимера, но и вследствие отрыва любого звена полиамидной цепи. Подтверждением принятого механизма явилась деполимеризация сополимера I и соли гексаметилендиамина и адипиновой к-ты, в результате которой был выделен количественно мономерный I. Таким образом, описанный способ деполимеризации может служить колич. методом определения содержания I в его сополимерах. А. В.

56405. **Орлоновые волокна.** Щупачинская (Włókna orlonowe. Szczupaczyńska Maria), Chemik, 1955, 8, № 11, 301—307 (польск.)

Обзор методов получения акрилонитрила, его полимеров и сополимеров и полиакрилонитрилового волокна орлон. Рассмотрены р-рители полиакрилонитрила и их свойства. Приведены сравнительные данные по свойствам волокна орлон, полиамидных волокон и натурального шелка. Л. П.

56406. **Новое в производстве и использовании синтетических волокон.** Роговин З. А. (Ultimele realizări in domeniul fabricarii şi utilizării fibrelor sintetice. Rogovin Z. A.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1955, 3-a, 9, № 1, 67—87 (рум.)

Перев. с русс. см. РЖХим, 1955, 15370.

56407. **Сокращенные способы получения вискозы.** Маттес (Die abgekürzten Verfahren der Viskoseherstellung. Matthaes Werner), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 9, 398—401 (нем.; рез. русс., англ.)

Описан метод сокращенного получения вискозы из недеструктированной целлюлозы, условия, при которых может быть получена хорошо фильтруемая вискоза с нормальным содержанием целлюлозы и щелочи. Мерсеризацию целесообразно проводить щелочью с конц-ией 280—320 *г/л*, предсозревание происходит при повышенной т-ре в процессе мерсеризации и измельчении. Хим. предсозревание, проводимое под действием окислителей, имеет меньше преимуществ, так как в этом случае мерсеризацию и сульфидирование необходимо проводить в различных аппаратах. Более рационально проводить ксантогенирование при пониженной т-ре, при этом можно добавлять воду, необходимую для растворения ксантогената уже в процессе ксантогенирования. Описана простая аппаратура, в которой могут быть произведены как процессы мерсеризации и предсозревания, так и ксантогенирования и растворение ксантогената. С. З.

56408. Структура и обезвоживание медноаммиачного шелка. Лидтке (Struktur und Entwässerung von Kupferreyon. Liedtke Herbert), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 4, 378—381 (нем.)

В процессе сушки при высоких т-рах вначале нагреваются внешние слои волокна, затем постепенно,— внутренние. Разница в т-рах может привести к интенсивному испарению влаги с поверхности волокна при незначительном нагреве его внутренних слоев. Вследствие этого, внутренние слои волокна обладают более высокой влажностью, чем внешние. Высохшая внешняя оболочка садится, тогда как объем еще влажных внутренних слоев остается без изменения, или, даже вследствие расширения воды внутри капилляров при нагревании волокна, увеличивается. Так возникают напряжения, которыми объясняются многие неприятные явления, наблюдающиеся при сушке медноаммиачного шелка. А. Р.

56409. Набухание казеиновых волокон. Вронский, Яблонский (Pecznienie włókien kazeinowych. Wroński Włodzimierz, Jabłonski Henryk), Przem. włokienniczy, 1955, **9**, № 6, 239—242 (польск.)

В результате исследования набухания в воде казеиновых волокон (выдержка в двухкратном объеме воды 3 часа, отжим на центрифуге со скоростью вращения 3000 об/мин. и $r = 13$ *см*) установлено, что повышение в формалиновой ванне ($\sim 3\% CH_2O$) конц-ии $Al_2(SO_4)_3$ от 20 до 120 *г/л* почти не влияет на величину набухания; изменение конц-ии CH_2O с 25 до 40 *г/л* также практически не изменяет степени набухания. Решающее значение имеет длительность формалинового дубления, равновесие устанавливается через 20 час. (12 час. выдержки в ванне при 20° и 8 час. при 60—70°). Улучшает качество казеинового волокна дополнительная обработка в ванне, содержащей небольшое кол-во $NaNO_2$, с pH 4,5—5: величина набухания снижается на 20% и заметно увеличивается прочность на разрыв в мокром состоянии. Л. П.

56410. Крашение казеиновых волокон в процессе их изготовления. Вронский (Barwienie włokién kazeinowych w procesie ich wytwarzania. Wroński Włodzimierz), Przem. włokienniczy, 1955, **9**, № 5, 194—198 (польск.)

Подобран ассортимент красителей для окраски в массе казеиновых волокон в желтый, оранжевый, зеленый, светлобронзовый, темнобронзовый, гранатовый и черный цвета. Л. П.

56411. Обработка волокнообразующих полимеров изоцианатами. Сомерс (Progress with new polymers. Isocyanates and their modifying effect on other textile polymers. Somers J. A.), Brit. Rayon and Silk J., 1953, **30**, № 354, 62—63 (англ.)

Изоцианаты (**I**) реагируют с гидроксильными группами целлюлозных волокон (хлопок, вискозный шелк) и аминогруппами белковых волокон. Свойства обработанного волокна зависят от характера радикала **I**. Так, напр., обработка вискозного шелка **I** с большими алкильными радикалами, содержащими 10—18 атомов С, придает волокну водоотталкивающие свойства. Для этой же цели может быть использован *n*-октадецилфенилизоцианат. При обработке целлюлозного волокна диизоцианатами, напр. гексаметилендиизоцианатом, возможно образование хим. связей между двумя гидроксильными группами одной молекулы или между двумя молекулами целлюлозы. При этом волокно приобретает водоотталкивающие свойства, однако в результате образования поперечных связей снижаются удлинение и эластич. свойства волокна. Изоцианаты могут быть широко использованы при различных видах отделки для достижения различных эффектов в тканях. Ю. В.

56412. О сминаемости волокон и изделий из них. Меос А. И., Виллемсон Х. Н., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1955, № 2, 83—89

На сминаемость волокон оказывает влияние ряд факторов — форма поперечного среза волокна, величина крутки, извитость, характер переплетения пряжи в ткани или вязаных изделиях и т. д. Основное значение в сминаемости волокна имеют его эластические свойства. Для уменьшения сминаемости волокон необходимо увеличить величину высокоэластической деформации с одновременным уменьшением остаточной деформации. Уменьшения сминаемости искусств. и синтетич. волокон можно достигнуть в процессе формования волокна уменьшением скорости коагуляции прядильных р-ров или ориентацией макромолекул путем вытягивания в пластическом состоянии. Бо́льший эффект дает пропитка волокна меламинформальдегидным конденсатом, при поликонденсации которого повышается внутренняя жесткость волокон; такие волокна стремятся образовать петлю при изгибе, т. е. повысить радиус кривизны изгиба, что содействует уменьшению сминаемости. О. С.

56413. Поверхностная отделка и придание извитости полиамидным волокнам. Моравек (Kadeřene a povrchová preparace polyamidové stříže. Moravek Jiři), Textil, 1955, **10**, № 11, 339—341 (чеш.)

Описаны новые методы придания извитости и отделки силонового волокна. Для придания извитости волокно погружают в р-р, содержащий 2% крезола и 1% фенола, причем происходит диффузия фенолов в волокно и их присоединение к полиамиду; этот процесс зависит от микроструктуры волокна и потому происходит неравномерно по его длине, вызывая местное сморщивание. После отмывки избытка фенолов в щел. ванне (KOH — 1,7% или NaOH 1,5% при 60°) волокно становится извитым, сохраняя свою форму при всех дальнейших операциях и не требуя термич. фиксации. Для поверхностной отделки волокно обрабатывают CH_2O, который реагирует с присоединившимся к полиамиду фенолом, давая фенопласты; благодаря этому волокно получает шероховатую поверхность, приближаясь по свойствам к шерстяному. В щел. среде достигается бо́льшая шероховатость, чем в кислой, так что ее можно регулировать, изменяя pH р-ра. У обработанных таким образом волокон чувствительность к прямым, хромолановым и целлитоновым красителям повышается почти вдвое, а к кислотным — падает. З. Б.

56414. Модифицированные виды ацетатного волокна. Уиллок, Авернс (Speciality acetate yarns. Willock J., Averns H. M.), Man-Made Texts, 1955, **32**, № 373, 52, 54, 56—57 (англ.)

Краткие сведения о свойствах высокопрочного, частичноомыленного, извитого, триацетатного и других видов шелка из ацетилцеллюлозы. См. РЖХим, 1956, 30955. А. П.

56415. Производство и обработка извитого силонового шелка в трикотажной промышленности. 1—2. Климент, Телецкий (Výroba a zpradování kadeřeného silonového hedvábí v pletařském prumyslu.— 1,2. Kliment Lubomir, Telecky Lubomir), Textil, 1955, **10**, № 5, 136—139; № 6, 167—168 (чеш.)

Часть I. Извитая силоновая нить прочнее прямой, а изделия из нее устойчивее в носке, теплее и приятнее на ощупь. Для сообщения извитости силоновая нить должна подвергнуться следующим операциям: 1) крутке до 1 500—3500 *витков/м* (производится на кольцевых или этажных машинах); 2) фиксации паром (60—90 мин. при 125—128° и 1,8—2 *ат*) или горячей водой (60—90 мин. при 125—128° и 1,5—1,7 *ат*), с последую-

щей просушкой (8 час. при 70—80°); 3) раскручиванию до полного отсутствия витков или до 50—100 *витков/м* в обратную сторону: при этом пряжа стремится вернуться к прежнему крученому состоянию, и на ней образуются завитки; 4) ссучиванию нитей с различным направлением крутки: слабое ссучивание (100—150 *витков/м*) не влияет на извитость пряжи, но предотвращает возможность перекашивания петель в трикотаже.

Часть II. Рассмотрены особенности технологич. процесса вязки из извитого силонового волокна. Извитую пряжу нужно подавать в натянутом состоянии и очень равномерно, во избежание излишнего скручивания (натяжение-0,15 *г/денье*). Для окрашивания изделий нужно подбирать такие методы и красители, которые обеспечивают возможно бо́льшую равномерность и прочность окраски; изделия после крашения и сушки становятся жесткими и твердыми на ощупь, так что их нужно обработать спец. смягчителями. При формовке нужно избегать растягивания. Очень важно с самого начала правильно подобрать степень крутки нити: для нити с титром 40 *денье* оптимальная степень крутки 3300 *витков/м*, для 60 *денье* — 2 800 *витков/м*, для 120 *денье* — 1950 *витков/м*. З. Б.

56416. Синтетические волокна. Травничек (Chemickà vlákna. Tràvniček Zdenek), Textil, 1956, **11**, № 1, 7—8 (чеш.)

Обзор показателей механич. прочности различных типов полиамидных волокон в сухом и мокром состояниях, а также описание хим. свойств этих волокон: действие на них к-т, оснований, отбеливающих в-в, окислителей и восстановителей, органич. р-рителей. Л. П.

56417. Эластические свойства текстильных волокон. Часть II, III. Нагар (Elastic properties of textile fibres. Part 2,3. Nagar P. S.), Man-Made Texts, 1955, **32**, № 376, 54, 56—58; № 377, 66, 68—70 (англ.)

Часть II. Приведены данные, характеризующие: влияние влажности на механич. свойства (прочность, разрывное удлинение, модуль, работа разрыва) различных текстильных волокон; степень эластичности волокон при различной величине растяжения; влияние скорости растяжения на прочность и разрывное удлинение волокон.

Часть III. Приведены данные, характеризующие кривые растяжения и модуль ацетатного волокна и омыленного ацетатного волокна различной степени ориентации, а также модуль, эластичность и сминаемость различных текстильных волокон. С повышением степени ориентации и кристаллизации волокна уменьшается его разрывное удлинение и повышается прочность и модуль. Интересно отметить, что определение модуля при звуковых скоростях деформации оказывается более чувствительным к изменению степени ориентации и, возможно, кристалличности волокна, чем рентгенографич. исследования. До 1—2%, иногда до 4% удлинения у волокон наблюдается прямолинейная зависимость между нагрузкой и удлинением. С повышением удлинения сверх этой величины податливость волокна (величина, обратная модулю) возрастает пропорционально росту удлинения. Так как большинство волокон обладает жестким поверхностным слоем и мягкой сердцевиной, то их модуль изгиба больше модуля растяжения. Чем больше модуль изгиба, тем больше сминаемость тканей. С повышением степени полимеризации и кристалличности волокна сминаемость увеличивается. Часть I РЖХим, 1956, 37874. А. Р.

56418. Исследование физических свойств синтетических волокон. Грациано, Вивиани (Recherches sur les propriétés physiques des fibrés synthétiques. Graziano L., Viviani E.), Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 10, 25, 27, 29, 31, 33, 35,36 (франц.)

Изучены эластич. свойства невытянутого полиамидного волокна. Показано, что с ростом общего удлинения эластич. удлинение растет, а отношение эластич. удлинения к общему падает. Начало см. РЖХим, 1956, 11392. С. Б.

56419. О деформации текстильных волокон при растяжении. Садыкова Ф. Х. (Über die Deformation von Textilfasern durch Zugkräfte. Sadykova F. Ch.), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, 5, № 8, 353—358 (нем.)

Перевод. РЖХим., 1954, 45552.

56420. Изучение фибрилярного строения волокон. (IV). О фибрилярной структуре новых синтетических волокон. Миясака, Ватанабэ (繊維のフイブリル構造に關する研究·第4報·新合成繊維のフイブリル構造·宮坂和雄，渡邊泰子)，Сэнъ и гаккайси, J. Soc. Text. and. Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 8, 465—468 (япон.; рез. англ.)

Проведено микроскопич. исследование синтетич. волокон (орлон, дакрон, дайнел, саран, найлон), подвергшихся в набухшем состоянии механич. воздействию. Установлено, что все типы обследованных синтетич. волокон обладают ясно выраженным фибрилярным строением в соответствии со степенью кристалличности. В начальной стадии распада, при легком механич. воздействии обнаруживаются крупные фибрилы, ориентированные параллельно оси волокна. При более интенсивном механич. воздействии крупные фибрилы распадаются на мелкие. При этом, направление ориентации фибрил заметно меняется и наблюдается нерегулярная сетчатая фибрилярная структура. Эта тенденция сильнее выражена у волокон с более высокой степенью кристалличности. Внешний вид, получающийся при данной интенсивности механич. воздействия, зависит от типа волокна. Возможно, что при механич. раздавливании в умеренно набухшем состоянии все текстильные волокна показывают фибрилярное строение. Часть III. РЖХим, 1955, 30538. А. Р.

56421. Поведение при растяжении пряж, выработанных из искусственного и синтетического штапельного волокна. Сусич, Вадала (The tensile properties of man-made and synthetic staple yarns. Susich G., Vadala E. Th.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 10, 817—832 (англ.)

Изучались разрывные характеристики, эластичность и поведение при повторных нагрузках 16 образцов пряж, выработанных из различных типов искусств. и синтетич. штапельного волокна (стеклянное, вискозное, ацетатное, поливинилхлоридное волокна, найлон, дакрон, дайнел, саран, куралон). Для характеристики рабочих свойств пряжи наиболее полезны испытания при циклич. нагрузках. А. Р.

56422. Структура вискозных волокон. Цыпрык (Struktura włókien wiskozowych. Cypryk Jerzy), Przem. włokienniczy, 1955, **9**, № 7, 299—302 (польск.)

Рассмотрено влияние кристаллич. структуры, ориентации и состояния поверхности (эффекта «кожицы») на свойства вискозных волокон. Л. П.

56423. Ровиль и его применение в трикотажном производстве. Алиберт (Le rhovyl et ses applications en bonneterie. Alibert J. M.), Monit. text., 1956, **18**, № 1, 41—42, 45, 47—48 (франц.)

Волокно ровиль в виде непрерывной нити получают по методу сухого прядения из р-ра поливинилхлорида в CS_2 и других органич. р-рителях. Ориентированное волокно ровиль, обработанное при 77—100° в воде, частично изменяет степень ориентации и усаживается по длине до 55%. Ровиль вырабатывается с Nм 1—200, устойчиво к загниванию, инертно к хим. реагентам, за исключением отдельных р-рителей. Окрашивается

красителями для ацетатного шелка при т-ре 40—70°. Переработанное в пряжу волокно по теплоизолирующим свойствам превосходит шерсть. Благодаря несвойлачиваемости этого волокна бельевые изделия из него в смеси с шерстью (50 : 50) отлично стираются. Изделия из «ровилона»— смесь 82% волокна ровиль и 18% найлона — лучшее трикотажное белье для больных ревматизмом и полиатритом. Поливинилхлоридные волокна окрашивают в массе. Свойства волокна ровиль усаживаться на кипу используют 1) для получения эффектов на трикотажном полотне: завитых колечек «букле» и т. д. 2) для создания поперечной упругости на полотне, полученном на машине «Интерлок», 3) при выработке чехлов и т. д. Искусств. мех из волокна ровиль обладает приятным туше и хорошими термоизоляционными свойствами, находит применение в трикотажной переработке. Д. К.

56424. Изучение структуры искусственного шелка и штапельного волокна. К а с с е н б е к (Contribution à l'étude de la structure fine des rayonnes et fibrannes. K a s s e n b e c k P.), Bull. Inst. text. France, 1953, № 43, 43—52 (франц.; рез. англ.)

Исследовалась структура вискозного волокна при помощи электронного микроскопа. Установлено наличие оболочки волокна, отличающейся по структуре от сердцевины волокна, и появление трещин на оболочке в тех случаях, когда волокно вытягивается в сухом состоянии выше определенного предела. С. Б.

56425. Заметки по поводу устранения электрических зарядов, возникающих в ходе текстильных операций. Б л о н д е л ь, Б р и к а р (Remarques á propos de l'élimination des charges électriques qui apparaissent au cours des opérations textiles. B l o n d e l P., B r i c a r d J.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 52, 53—57 (франц.; рез. англ.)

Изучалось накопление электрич. заряда при кардочесании различных волокон, выраженное в микрокулонах на 1 *г* волокна в зависимости от относительной влажности окружающего воздуха. По своему поведению волокна разделяются на 2 группы: а) хлопок, лен и вискозное волокно; б) ацетатный шелк, шерсть и найлон. Найдены оптимальные значения относительной влажности при переработке волокна: для хлопка 45%, вискозного шелка 53%, шерсти 80%. Для ацетатного шелка и · найлона эти значения составляют 80—90%. Для накопления заряда основное значение имеет электропроводность самого волокна, а не окружающей атмосферы. Д. К.

56426. Роль ардила в шерстяной промышленности. Г н е й с (Ardil szerepe a gyapjúiparban. G n e i s z J o z s e f), Magyar textiltechn., 1955, № 10, 368—370 (венг.)

Показано, что волокно ардил, получаемое из белка земляного ореха, может успешно применяться в смеси с натуральной шерстью. Л. П.

56427 К. Природные и химические волокна. Г е с н е р (Naturfasern-Chemiefasern. G e s s n e r W i l h e l m. Leipzig, Fachbuchverl., 1955, VIII, 203*s.*, 9. 80 DM) (нем.)

56428 П. Получение полимеров и сополимеров (Production of polymers and copolymers) [Badische Anilinе und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 718673, 17.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 2, 114 (англ.)]

Сополимеры акрилонитрила и производных N-винилимидазола, имеющих при атоме C в положении 2 монозамещ. алкильный радикал, напр. метилол, пригодны для формования волокна, обладающего сродством к кислотным и ацетатным красителям. Ю. В.

56429 П. Способ получения полиамидов. М а г а т (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. M a g a t E u g e n e E d w a r d) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 897326, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3586 (нем.)]

Проводят р-цию поликонденсации альдегида, напр. CH_2O, с динитрилом, не содержащим фенольной OH- и NH_2-групп, в эквимолярных кол-вах в присутствии сильно кислого катализатора, и с эквимолярным кол-вом воды, причем вода может быть добавлена сразу или под конец р-ции; т-ра р-ции 20—40°. Напр., из триоксана и нитрила β-изобутоксиадипиновой к-ты в присутствии 80%-ной H_2SO_4 получается амид полиmонометилен- β-изобутоксиадипиновой к-ты (полимонометилен-1), т. пл.$\sim$200° (с разл.) и соответственно амид-I-янтарной к-ты; амид I-себациновой к-ты амид I-дигидромуконовой к-ты; I-*n*-фенилендиацетамид, амид I-пимелиновой к-ты; —9, 9-амид I-флуорендипропионовой к-ты; амидполитрихлорэтилиденадипиновой к-ты амидполиэтилиденадипиновой к-ты и амид полимоноамилиденадипиновой к-ты, а также смесь амидов к-т. Полиамиды могут быть использованы для формования волокна по мокрому и сухому способам и применяться для получения лака и клея. Г. С.

56430 П. Линейные полимочевины. К е р к (Werkwijze ter bereiding van een lineair polyureumderivaat en gevormde voorwerpen welke daaruit vervaardigd, resp. daarmede bekleed zijn. K e r k G e r r i t t J. M., v a n d e r) [Nederlandsche Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten behoeve van Nijverheid]. Голл. пат. 74140, 15.03.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14301 (англ.)]

Для получения линейных полимочевин нагревают продолжительное время в вакууме или в отсутствие воды в закрытом сосуде политиокарбамат ф-лы $(XHNR\text{-}NHC({:}O)SH)_y$, где R— линейный или циклич. радикал с числом атомов $C \geqslant 4$, X — H или органич. радикал и *y* — целое число. Напр., в охлажд. р-р 116 *г* гексаметилендиамина в 2 *кг* $CHCl_3$ вводят 60 *г* COS. Осадок сушат в вакууме над конц. H_2SO_4 и затем нагревают при 340° и 15 *мм* рт. ст., после чего получают волокнообразующие полимочевины. А. В.

56431 П. Способ очистки диметилформамида. Х е р ц о г, А б р а х а м ч и к, Г е р м а н, Г ю н т е р (Verfahren zur Reinigung von Dimethylformamid. H e r z o g J ö r n, A b r a h a m c z i k E r n s t, C e r m a n n E m i l, G ü n t h e r M a x.), [Badische Anilin-& Soda-Fabrik, Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 926607, 21.04.55

Способ заключается в том, что загрязненный диметилформамид (I) перегоняют в присутствии нелетучих или слаболетучих к-т или кислых солей. 100 ч. I, употреблявшегося для растворения и прядения полиакрилонитрила и дающего при прядении окрашенные нити, смешивают с 1 ч. борной к-ты и перегоняют в вакууме. Получают чистый I, который можно употреблять вновь для растворения и прядения полиакрилонитрила. Могут быть также применены As_2O_3, $KHSO_4$ или NaH_2PO_4. В. К.

56432 П. Способ получения пигментированных целлюлозных составов. Г р у б е н м а н, К а м б л и, Ф и ш, Э р н с т, Г о ф м а н (Verfahren zur Herstellung von Pigmentpräparaten. G r u b e n m a n n W e r n e r, K a m b l i E d u a r d, F i s c h W i l l y, E r n s t O t t o, H o f m a n n W a l t e r) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 878714, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6864 (нем.)]

Патентуется способ получения пигментированной массы, применяемой в произ-ве искусств. волокна. Приготовляют водн. дисперсию красильного куба нерастворимого азокрасителя или цветного металлич. комплекса (фталоцианин металла) с сульфитно-цел-

люлозным щелоком или Na-солью продукта конденсации HCOH и сульфированной смеси нафталина. Добавляют CH_3OH или водно-аммиачный р-р сополимеров винилацетата с кротоновой или малеиновой к-той. При добавлении минер. к-ты происходит высаждение пигментированной массы, которую промывают, процеживают в горячем состоянии, высушивают и измельчают. Б. Ш.

56433 П. Метод и аппарат для формования волокна. Сталего (Method and apparatus for producing fibers. Stalego V. T.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2643415, 30.06.53

Метод формования волокна из материала, способного при нагревании размягчаться и вытягиваться в волокно. Размягчение материала и вытягивание волокна осуществляется двумя потоками горячего газа, движущимися в противоположных направлениях. Т-ра газа должна быть выше т-ры размягчения полимера. Приводится схема устройства для формования волокна. Ю. В.

56434 П. Способ получения окрашенных волокон и пленок из полиакрилонитрила (Process for producing coloured foils or threads of polyacrylonitrile) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister, Lucius, & Brüning]. Англ. пат. 720632, 22.12.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 7, № 3, 160 (англ.)]

В р-р полиакрилонитрила вводят диазосоставляющую и триазиновые производные. После формования волокна окрашиваются под действием света и(или) к-ты и(или) тепла. П. Ч.

56435 П. Усовершенствование прядения из расплава. Гриньяни (Perfectionnement au filage de masser fondues. Grignani L.). Франц. пат. 1079127, 25.11.54 [Bull. inst. Text. France, 1955, № 54, 142 (франц.)]

Патентуется способ прядения из расплава, исключающий соприкосновение расплавленной массы с перегретыми поверхностями нагрева. Это достигается путем применения для нагрева переменного электрич. тока высокой частоты. С. Б.

56436 П. Формование синтетического волокна из расплава. Горшак (Process and apparatus for the production of artificial fibres. Horsak D.) [Vyzhumny Podnik Drahomira horsaka]. Англ. пат. 685950, 14.07.53 [Brit. Cotton Ind. Res. Assoc. Summary Curr. Liter., 1953, 33, № 22, 728 (англ.)]

Патентуется метод формования синтетич. волокна путем продавливания расплава через пористую пластинку, имеющую произвольные тонкие извилистые сквозные канальцы. Пластинка может быть изготовлена в форме диска из керамики, стекла или пористого металла. Продавливание может быть осуществлено под давлением или под действием центробежной силы. Ю. В.

56437 П. Способ получения ориентированных нитей или штапельного волокна. Кунц (Verfahren zum Herstellung von orientierten Fäden oder Stapelfasern. Kunz Karl) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Пат. ФРГ 930278, 11.07.55 [Textil-Praxis, 1955, 10, № 10, 1054 (нем.)]

Полиамиды, получаемые при полимеризации ε-капролактама, обычно содержат некоторое кол-во растворимых в воде низкомолекулярных примесей, которые затрудняют последующую переработку, в частности, вытягивание волокон. Экстракция этих примесей может быть осуществлена, если обработанное препарирующими реагентами волокно кондиционировать до достижения равновесия, которое соответствует содержанию влаги 4—5,5%. Это достигается выдерживанием волокон в помещении с относительной влажностью 55—70% при т-ре 17—26°. Одновременно с промывкой волокон может осуществляться их крашение. С. З.

56438 П. Прядение волокон (Spinning filaments) [Comptoir des textiles artificiels]. Австрал. пат. 163605, 14.07.55

Процесс произ-ва вискозного волокна, пригодный для получения штапельного волокна, включающий прядение вискозы, приготовленной из древесной целлюлозы со степенью полимеризации ⩾700 без предсозревания щел. целлюлозы и без созревания вискозы, в осадительную ванну, содержащую разб. H_2SO_4 и ⩾50 *г/л* Na_2SO_4. Вязкость вискозы не менее 300 *пуаз*, γ ксантогената целлюлозы >60. А. В.

56439 П. Аппарат для предсозревания щелочной целлюлозы. Смит, Уэйгем (Apparatus for use in the production of viscose. Smith J. O., Weigham W. R.) [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 705420, 10.03.54 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 11, A725 (англ.)]

Предложен аппарат для предсозревания щел. целлюлозы, представляющий собой башню с стационарной камерой, через которую измельченная щел. целлюлоза передвигается сверху вниз. Механич. скребки непрерывно или периодически удаляют измельченную массу со дна камеры. Щел. целлюлоза может охлаждаться при удалении ее или после удаления из камеры. Детали аппарата приведены на трех листах. П. Ч.

56440 П. Способ получения нитей и пленок из регенерированной целлюлозы. Пирер (Verfahren zur Herstellung von Fäden, Filmen und Folien aus regenerierter Cellulose. Pierer Heinz). Пат. ФРГ 928906, 13.06.55 [Textil Praxis, 1955, 10, № 10, 1053 (нем.)]

К прядильному р-ру добавляют водн. эмульсии пластифицированных фенолформальдегидных смол, которые могут служить эмульгаторами или стабилизаторами. Можно добавлять эмульсии отвержденных пластифицированных фенолформальдегидных смол, которые благодаря хим. превращению становятся не растворимыми в щелочах. С. З.

56441 П. Крашение изделий из искусственного волокна (Dyed Artificial products) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Австрал. пат. 154816, 4.02.54

Патентуется способ получения изделий: волокна, лент, пленок, окрашенных кубовыми красителями, при котором растворимое в щелочах лейкосоединение кубового красителя растворяется в вискозном или других щел. прядильных р-рах; из полученного р-ра формуются соответствующие изделия, в которых лейкосоединение, окисляясь, превращается в краситель; отличительным признаком процесса является то, что очищ. свободное лейкосоединение, как таковое, растворяется в щел. прядильном р-ре. С. С.

56442 П. Отделка вискозного шелка в куличах. Браун, Теруиллигер (Process of treating rayon cakes. Brown Alfred, Terwilliger Tompkins W.) [Skenandoa Rayon Crop.]. Пат. США 2690375, 28.09.54

Свежесформованные куличи вискозного шелка после усадки в свободном состоянии по высоте кулича подвергаются обработке отделочными жидкостями под давлением, не вызывающим деформации куличей. Затем куличи смачиваются и возвращаются к первоначальной высоте, зафиксированной жесткими прокладками. Приведена схема последовательности отделочных операций. А. П.

56443 П. Ацетат целлюлозы. Исидзука (Cellulose acetate. Ishizuka Shigeo) [New Nippon Nitrogenous Fertilizers Co.]. Япон. пат. 4099, 21.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 9064 (англ.)]

Раствор вторичной ацетилцеллюлозы, содержащий 79% CH_3COOH, 15% ацетилцеллюлозы, 5,2% H_2O

и 0,8% H_2SO_4, продавливают через фильеры в воду или 10%-ный р-р CH_3COOH; образовавшиеся хлопья ацетилцеллюлозы измельчают ножом и получают вторичный ацетат целлюлозы в виде частиц с диам. 3—9 *мм.*

Е. К.

56444 П. Изготовление и переработка сложных эфиров целлюлозы, в особенности ацетилцеллюлозы. Бейтс, Саммонс, Фишер (Manufacture and use of cellulose esters. Bates H., Sammons Ch. W., Fisher J. W.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 713330, 11.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2107 (нем.)]

Ацетилцеллюлоза, полученная по методам гетерогенного ацетилирования, отмытая от к-ты, растворяется в смеси, содержащей ⩽97% CH_3COOH и ⩾3% воды или спирта, и подвергается созреванию при т-ре >100°, напр. при 120—140°. Затем из р-ра формуют волокно или пленки. В качестве коагулирующей ванны применяют, напр., смеси одноатомных и многоатомных спиртов или CH_2Cl_2 и CCl_4. А. К.

56445 П. Процесс производства белковых текстильных волокон. Ферретти (Process for manufacturing protein textile fibres. Ferretti Antonio). Канад. пат. 508932, 11.01.55

Патентуется метод произ-ва казеиновых текстильных волокон, состоящий в прядении р-ра казеина по мокрому способу с применением осадительной ванны, не содержащей CH_2O, и последующей обработке полученных волокон в одной или нескольких ваннах, содержащих мочевину и нейтр. соль в кол-ве, необходимом для предупреждения растворения волокон в ванне. Напр. (в *г/л*) 100 кристаллич. мочевины, 150 NaCl; 200 $Al_2(SO_4)_3$, затем NaCl добавляют до получения насыщ. р-ра. Т-ра ванны 35—45°. Пропитанные мочевиной волокна затем обрабатываются в одной или нескольких солевых ваннах, содержащих CH_2O. Все обработки волокно проходит под натяжением. С. С.

56446 П. Утяжеляющие вещества и их использование для шлихтования пряжи из искусственных и синтетических волокон (Agents d'empesage et leur utilisation pour encoller des fils en fibres artificielles en particulier en synthetiques) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1080885, 14.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 639 (франц.)

Патентуется применение для шлихтования пряжи водн. р-ров новых продуктов, получаемых путем а) полимеризации амидов низкомолекулярных ненасыщ. жирных к-т, напр. акриламида и его N-замещ. производных, к атому азота которых присоединен водород или алкильная группа, б) путем р-ции окисей алкилена, напр. окиси этилена, или их функциональных производных (галоидгидрины или их α,α'-галогенопроизводные). Д. К.

56447 П. Приспособление для изготовления искусственных нитей с утонениями (Vorrichtung zur Herstellung von Reyonfäden mit Titerschwankungen) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Пат. ФРГ 862820, 12.01.53 [Textil-Praxis, 1953, **8**, № 4, 342 (нем.)]

Приспособление, состоящее из натяжного ролика и находящегося между ним и фильерой вращающегося кулачкового диска, периодически осуществляющего изменение длины нити между фильерой и натяжным роликом; кулачковый диск вмонтирован между двумя смежными направляющими роликами и вращается при обратном ходе нити, благодаря движениям натяжного ролика. П. Ф.

56448 П. Способ получения извитого волокна из синтетических линейных полиамидов. Финцель (Verfahren zur Herstellung von gekräuselten Fasern aus synthetischen linearen Superpolymeren. Finzel Theron G.). Пат. ГДР 3527, 8.02.54

Патентуется способ получения синтетич. извитого шерстеподобного волокна с высокой степенью извитости как в мокром, так и в сухом состоянии, высокой термостабильностью, прочностью 3—4 *г/денье*, малой гигроскопичностью, молеустойчивостью, хорошими теплоизоляционными свойствами и способностью окрашиваться красителями для шерсти. Нити, полученные из синтетич. линейных полиамидов из аминокарбоновых к-т или их амидопроизводных или смеси диаминов и двухосновных к-т, подвергают холодному вытягиванию на 200—300%, затем в набухшем свободном состоянии без натяжения нагревают при 90—250° в индифферентной среде до получения максим. извитости. В качестве смачивающего в-ва можно применять анилин, бензиловый спирт и водорастворимые в-ва, содержащие OH-группы, легко улетучивающиеся при 100° и не растворяющие полимер, напр. H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH и их смеси. В качестве индиферентной среды могут быть органич. жидкости — углеводороды, хлорированные углеводороды, эфиры, многоатомные спирты; металлы — Hg или сплав Вуда; газы — N_2, Ar, CO и перегретый пар. Эти в-ва легко удаляются путем выпаривания или при промывке волокна. Если в качестве смачивающего в-ва применяют воду, то средой для нагревания может быть машинное или касторовое масло, если смачивающее в-во — метанол, то применяют указанные виды масел и тетрахлорэтилен. Степень извитости волокна зависит от чистоты волокна, типа полимера, смачивающего в-ва, среды и т-ры ванны. При этом способе можно получить волокно с высокой извитостью, как у шерсти. Пример: матированную пряжу 600 *денье*, полученную сложением 30 волокон из полигексаметиленадипамида, вытягивают на 313% и режут на штапельки длиной 12 *см*, которые затем смачивают несколько минут водой, отжимают от избытка воды и погружают в машинное масло при 160° до получения предельной извитости, затем вынимают, промывают и высушивают.

С. Г.

См. также: 53712, 53916, 54647, 54676—54679, 54694, 54995, 56156, 56159, 56161, 56164

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

56449. Выделение 2,4-додекадиеновой кислоты из масла семян ***Sebestiana lingustrina*****. Холман, Ханкс** (Isolation of 2,4-dodecadienoic acid from the seed oil of *Sebestiana lingustrina*. Holman Ralph T., Hanks D. P.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 6, 356—357 (англ.)

Найдено, что в масле семян *Sebestiana lingustrina* содержится 2,4-додекадиеновая к-та (I). Для выделения I метиловые эфиры, полученные алкоголизом масла в присутствии метилата натрия, фракционировали на колонке, собирая имеющую приятный запах фракцию с т. кип. 86—90°/1—2 *мм*. Жирные к-ты, полученные из этой фракции, имели эквивалентный вес 193; УФ-спектр метиловых эфиров имел максимум поглощения при 2680 Å, 1,007 *г* этой фракции поглощали 237 *мл* водорода, средний мол. вес метиловых эфиров 207, средняя ненасыщенность 2,18 двойных связей на молекулу. Омыление гидрированных эфиров приводит к лауриновой к-те. После очистки метиловых эфиров при помощи вытеснительной хроматографии на колонке была выделена к-та с эквивалентным весом 197,4. Форма кривой поглощения и положение максимумов аналогичны полученным для сорбиновой к-ты, с положением двойных связей при 2-м и 4-м атомах С. Все

эти данные подтверждают, что выделенная из масла *S. lingustrina* к-та имеет строение I. Н. Л.

56450. **Маслоплоды и растительные масла в Бразилии. Цвергаль** (Ölfrüchte und Pflanzenöle in Brasilien. Zwergal Anton), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 3, 76—77 (нем.)

Обзор современного положения масличных культур. А. Я.

56451. **Исследование продуктов из кунжута. Чайлдс** (Watch the sesame. Childs Wesley H.), Manufact. Confectioner, 1955, **35**, № 1, 11, 13—14 (англ.)

Приведены сравнительные физ. и хим. показатели и состав жирных к-т кунжутного и ряда других пищевых растительных масел. Указано, что несмотря на недостаточное содержание в кунжутном масле витаминов А и Е оно является одним из лучших пищевых масел. Высокие противоокислительные свойства делают целесообразным добавление масла к другим жирам, стойкость которых может быть при этом еще более повышена синергич. действием лимонной и фосфорной кислот. Г. Ф.

56452. **Вопрос сушки семян подсолнуха на маслобойных заводах. Зингер** (Problema uscării semintelor de floarea-soarelui în fabricile de ulei. Singer M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 4, 16—17 (рум.)

Указано на потери масла и преждевременный износ механизмов при переработке семян с большой влажностью (иногда до 25—30%). Даны типы сушилок, используемых на маслобойных з-дах СССР. Описаны преимущества перед другими сушилки Т. С. С., работающей по принципу просушки семян «в суспензии» с всасыванием носителя тепла вентилятором и доводящей влажность семян до 5—13%. А. М.

56453. **Лабораторный метод оценки технологических характеристик масличных семян для фильтрации — экстракции. Грейси, Спадаро, Передес, Д'Акуин, Викс** (A bench-scale method for evaluating the processing characteristics of oilseeds for filtration-extraction. Graci A. V., Jr, Spadaro J. J., Paredes M. L., D'Aquin E. L., Vix H. L. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 129—131 (англ.)

Лабораторная установка включает специально сконструированную из нержавеющей стали фильтрующую воронку диам. 139,7 *мм*, вставленную в колбу на 4000 *мл*, маностат, манометр с ртутным затвором и вакуум-насос. Под воронкой находится трехходовой кран для соединения ее с вакуумом или газовой средой. Когда маностат установится и манометр показывает вакуум 100,6 *мм* рт. ст., суспензию экстрагируемого материала в мисцелле с т-рой 57—60° помещают в воронку и медленным поворачиванием крана подвергают воздействию вакуума. После исчезновения мисцеллы с поверхности экстрагируемого материала последний 3 раза промывают при 57—60° мисцеллами с конц-иями 10,5 и 1% и окончательно чистым гексаном, после чего шрот остается под вакуумом 10 сек. Рекомендуется использовать отношение р-ритель : мятка, обеспечивающее конц-ию мисцеллы 25—30%, высоту слоя 50,8 *мм* и донышко воронки из сита 60 × 60 меш. В. Б.

56454. **Тройные системы: масло земляного ореха — олеиновая кислота — уксусная кислота и масло земляного ореха — олеиновая кислота — фурфурол. Венкатараман, Ладха** (Peanut oil—oleic acid — acetic acid and peanut oil — oleic acid — furfural — ternary systems. Venkataraman Gopala, Laddha G. S.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1272 — 1273

С целью нахождения удобного р-рителя для экстракции олеиновой к-ты (I) из р-ра I — масло земляного ореха (II) исследовано фазовое равновесие систем I—II — уксусная к-та (III) и I—II—фурфурол (IV) при 40°. Растворимость II в смесях I—III и I—IV, а также III и IV в смеси I—II определялась титрованием смесей двух компонентов третьим при 40° до появления устойчивого помутнения, после чего определялась плотность насыщ. р-ров и рассчитывалось содержание каждого компонента. Определено равновесие указанных тройных систем. Приведены соответствующие графики. Представлен графич. расчет равновесия исследованных систем по Отмеру и Лобиасу. М. С.

56455. **Производство хлопкового масла. Экстрагирование масла растворителями. Баго** (L'huilerie de coton. Extraction de l'huile par solvant. Bagot J.), Oléagineux, 1955, **10**, № 12, 815—822 (франц.)

Обзор методов и аппаратуры для экстракции масла из семян хлопка. Приведена схема установки для экстракции растительных масел р-рителями по способу «Disolex». О. С.

56456. **Из опыта переработки подсолнечных семян по схеме форапларат-шнекпресс Е. П. Танутров А. А.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 27

При переработке подсолнечных семян по схеме форапларат (Ф) конструкции Коваленко-шнекпресс ЕП при условии подачи на вальцы ядра с влажностью 9—12% и лузжистостью 7,5—8,5% получены следующие результаты: масличность мезги после Ф в январе 28,55%, феврале — 28,6%, марте — 28,5%, съем масла в Ф соответственно — 55,74%, 51,53% и 50,76%. Общие потери масла за первый квартал составили 2,5%, за февраль — 2,37%; масличность жмыха — 6%. Суточная производительность пресса 18,8 *т* семян. Ф имеет большие резервы для повышения производительности, удобен благодаря непрерывности работы, простоте конструкции, легкости обслуживания, малым габаритам и низкой затрате энергии (нагрузка на электромотор 5—6 *ам*, при напряжении в сети 380 *в* шнековый вал делает 15 об/мин.) М. С.

56457. **О некоторых конструктивных изменениях форапарата для предварительного съема масла. Ветров Б. Я.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 28

При существующей конструкции форапарата Коваленко происходит некоторая деформация звеньев бесконечной цепи, на которой укреплены ножи, что приводит к заклиниванию аппарата. Рекомендуется изготовление по предварительно подготовленному шаблону более надежных в работе ножей-звездочек, принцип действия которых основан на перемещении лопастей вокруг неподвижной точки за счет винтообразного движения шнека. Приведен чертеж шаблона звездочки к форапарату и описано его геометрич. построение. Г. Ф.

56458. **Форапарат для непрерывного предварительного съема масла. Коваленко Н. П.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 8—11

Подробно описана конструкция основных частей форапарата Коваленко для непрерывного предварительного съема масла по способу Скипина (корпуса, шнека, помещенного в нем, цепного очистительного механизма и разъемного кожуха, закрывающего отжимную часть форапарата). Съем масла на форапарате при переработке подсолнечника 65—75% от его содержания в мятке (в среднем 70%), масличность форпрессового жмыха (при работе по тройной схеме: «форапарат — форпресс — экспеллер») 14—15%, а масличность экспеллерной ракушки — 5,5%. При переработке бобов арахиса по той же схеме съем масла составляет в среднем 66—67%, средняя масличность форпрессового жмыха 9,5%, а масличность экспеллерного жмыха около 4%. Показана возможность исполь-

зования фораппарата для предварительного съема масла из хлопковых семян (46%) и из семян рапса (35%). Г. Ф.

56459. Очистка и получение твердого хлопкового масла. Стойкулеску (Rafinarea şi solidificarea uleiului de bumbac. Ştoiculescu P.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 10, 3—4 (рум.)

Изучено удаление свободного и измененного госипола из хлопкового масла с применением р-ра Na_2CO_3. Масло медленно (во избежание бурного пенообразования) нейтрализуют р-ром Na_2CO_3 при т-ре $\leqslant 50°$ до остаточной кислотности 1,5—2%, декантируют в течение 5—6 час., подогревают до 80° и промывают 4 раза водой. После этого прибавляют 0,2% (к весу масла) HCl (к-ту, 1 : 1), перемешивают 30 мин., промывают 2 раза водой, подогревают до 165—170° (4 часа), охлаждают. Гидрогенизацией в присутствии 1,5—2,% катализатора (к весу масла) в течение 4,5 час. получают твердое хлопковое масло светлокоричневого цвета, т. пл. 50 -52°. А. М.

56460. Производство хлопкового масла — хранение, очистка и линтерование семян. Пилетт (L'huilerie de coton stockage, nettoyage et délintage des graines Pilette M.), Oléagineux, 1954, 9, № 7, 495—505 (франц.)

Способы извлечения масла (экстракция, фильтрация—экстракция). Хранение семян: склады, чертеж типового склада для хранения навалом, разгрузка и транспорт семян, вентиляция, загрузочная воронка. Очистка: предварительная до склада, различные очистительные машины, детальное описание и чертеж машины Бауэр. Линтерование: описание и чертеж машины для линтерования; выход линта, линтерование в несколько приемов, классификация, использование и очистка линта. Заточка линтерных пил. А. Я.

56461. Гидролиз в производстве касторового масла и возможности его предотвращения. Спасов (Хидролизните процеси при производството на рициново масло и възможностите за тяхното предотвратяване. Спасов Н.), Лека промишленост, 1955, 4, № 9, 30—31 (болг.)

Кислотность свежеполученного из доброкачественных семян касторового масла после выдержки в течение 1—2 дней в резервуарах увеличилась от 0,45—0,55% до 2,5% и через 4—5 дней превысила 4%. В целях уменьшения гидролиза масла рекомендуется: перерабатывать зрелые и сухие семена, обеспечивать произ-во всем необходимым для бесперебойной работы, полнее удалять шелуху и поджаривание вести при $\leqslant 60°$. Полученное масло немедленно рафинировать. Медицинское касторовое масло хранить в железной таре в темном и прохладном помещении. А. М.

56462 Кристаллический осадок кунжутного масла. Тояма, Такаи (Crystalline deposit from sesame oil. Toyama Yoshiyuki, Takai Hideko), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1954, 6, № 2, 189—191 (англ.)

Кунжутное масло (т. заст. от —3 до —6°) употребляется для пищевых целей без предварительного вымораживания, но нередко при хранении в холодное время оно выделяет небольшой осадок. Исследование двух образцов такого осадка показало, что он содержит глицериды и воски. Первые представляют собой преимущественно смесь олео-динасыщ. глицеридов, в которых найден олеодистеарин, а также глицериды арахиновой к-ты. Присутствует также небольшое кол-во глицеридов линолевой к-ты. Воски (меньшая составная часть осадка) представляют собой сложные эфиры высших гомологов арахиновой к-ты и высших жирных спиртов, гомологов спирта C_{22}. Г. Ф.

56463. О рекуперации жировых веществ из отработанных отбельных земель. Вассилевский (Note sur la récupération des corps gras a partir des terres décolorantes usagées. Vassilevsky A.), Oléagineux, 1954, 9, № 12, 869—870 (франц.)

Обсуждаются два основных способа извлечения жировых в-в из отработанных отбельных земель: экстракция р-рителями и обработка р-рами солей (Na_2CO_3 и NaCl) в автоклаве под давл. 2—3 *кг/см*². А. Я.

56464. Содержание сквалена в оливковом масле. Михелич, Момирович (Prilog poznavanju sadrźaja skvalene u maslinovu ulju. Mihelić F., Momirović J.), Farmac. glasnik, 1955, II, № 5—6, 191—196 (хорв.; рез. англ.)

Определено содержание сквалена в различных сортах оливкового масла, в маслах соевом, рапсовом, подсолнечном, конопляном, земляного ореха и зародышей кукурузы. Найдено, что скваленовые числа равны для свежих оливковых масел 275—718 *мг*% (в среднем 456 *мг*%), для прогорклых оливковых масел 100—227 *мг*% (в среднем 186 *мг*%) и для прочих масел от 5 до 46 *мг*%. О. С.

56465. Усовершенствованный метод вытопки животных жиров. Плохотник (Metoda perfecţionată de topire a grăsimilor. Plohotnic S.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, № 8, 5—7 (рум.)

Описаны центробежный аппарат, сконструированный советскими инженерами Ануфриевым, Вечкановым и Землянниковым, и установка для вытопки животных жиров в непрерывном потоке. Указано, что при правильном осуществлении процесса вытопки получаются стойкие при хранении высококачественные жиры с кислотным числом $\leqslant 0{,}33$. А. М.

56466. Неправильное представление о прогоркании. Смит (Misconceptions about rancidity. Smit Paul I.), Amer. Perfumor and Essent. Oil Rev., 1955, 66, № 2, 61 (англ.)

Указано, что прогоркание жиров может быть следствием не только окисления, но и вызываться действием некоторых микроорганизмов. При выборе антиоксидантов для мыла следует учитывать возможность изменения цвета мыла в их присутствии (напр., гидрохинон вызывает появление коричневой окраски). Н. Л.

56467. Прогоркание жиров и быстрый способ определения степени прогоркания. Действие некоторых противоокислителей. Переди (Zsiradék avasodása. Gyors avasítás, mint vizsgálati, módszer néhány antioxidáns hatása. Perédi József), Élelm. ipar, 1954, 8, № 4, 104—111 (венг.)

Указано, что определение перекисных чисел (ПЧ) пригодно для быстрой оценки степени прогоркания жиров. Указаны величины ПЧ, соответствующие определенным стадиям порчи жиров: слабому прогорканию, отчетливо выраженному и очень сильному. Ускоренное испытание предложено проводить при 100°. Дана оценка некоторых противоокислителей. Напр., при добавлении к жиру 0,01% пальмитинового эфира аскорбиновой к-ты стойкость при 100° увеличивается с 7 до 20 час., этилового эфира галловой к-ты — до 50 час., пропилового эфира галловой к-ты — до 70 час. Л. П.

56468. Окислительные изменения жира при непрерывном его производстве. Дроздов Н., Маранская Н., Мясная индустрия, СССР, 1955, № 5, 48—50

Изучалось окислительное изменение свиного жира во время вытопки на центробежной машине системы В. В. Ануфриева и др. В пробах, отобранных в начале и конце различных производственных операций и в пробе готового жира, определяли ИЧ, наличие эпоксидного кислорода, перекисного и кислотного

числа. Опыты проводились по существующему режиму, с удлинением времени отстаивания (до 10 час.) жира в отстойнике перед сепарированием и без отстаивания. Установлено, что окислительные изменения жира увеличиваются при увеличении времени отстаивания его перед сепарированием, и, наоборот, при исключении отстаивания — резко уменьшаются. Указана целесообразность соответствующих изменений в режиме отстаивания жира перед сепарированием. Результаты опытов выражены графически. А. В.

56469. Об изменении цвета говяжьего жира при хранении. Комарова В., Мясная индустрия СССР, 1955, № 4, 20—21

С целью установления причин позеленения говяжьего жира и условий, ускоряющих или замедляющих этот процесс, проведено в лабор. и производственных условиях изучение влияния на стойкость жира интенсивности его окраски, свежести сырья, отсолки при вытопке и отстаивании и т-ры хранения. Критерием для распознавания начальных стадий окислительных процессов в жире служило изменение окраски. Установлено, что раньше всего позеленение наступает при —5° (через 3—4 месяца), затем при 0° и при —10° (4—5 месяцев), при —18° окраска не изменялась даже после 18 месяцев. При +5° и ~20° наблюдалось обесцвечивание. Изменение окраски зависит от ее интенсивности и от условий вытопки и отстаивания. Соль ускоряет процесс позеленения (на холоду) или обесцвечивания (при 0°). Задержка сырья перед вытопкой приводит к резкому снижению стойкости жира. Предполагается, что при минусовых т-рах изменяется лишь часть каротина или его производные. Рекомендуется хранить говяжий жир в течение длительного времени при —18°; не применять отсолки или уменьшать время контакта жира с солью до минимума, не допускать задержки сырья перед вытопкой в неохлажденном виде. М. С.

56470. К противоокислительному действию меланоидинов. Сообщение 2. Исследование методом хроматографии на бумаге образования меланоидинов. Ивайнский (Zur antioxydativen Wirksamkeit der Melanoidine. 2. Mitteilung. Papierchromatographische Untersuchungen über die Melanoidinbildung. Iwainsky H.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 12, 300—303 (нем.)

С помощью хроматографии на бумаге изучался состав полученных в опытах меланоидинов. Выделены «глюкозилгликоколь», гликоколь, глюкоза, оксиметилфурфурол и три неизвестных в-ва. Изучалось изменение общей восстановительной способности, содержания глюкозы, «глюкозилгликоколя» и общего азота при нагревании меланоидинового р-ра в течение 90, 180, 270, 360 и 450 мин. Противоокислительное действие меланоидинов возможно зависит от образования при этом в-в фенольного типа. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 2524. М. Т.

56471. Летучие вещества, образующиеся при окислении воздухом смеси метиловых эфиров высоконенасыщенных жирных кислот. Тояма, Мацумото (Volatile substances formed by the air oxidation of the methyl ester of highly unsaturated acids. Toyama Yoshiyuki, Matsumoto Iwao), Mem. Fac. Engng Magoya Univ., 1953, 5, № 2, 335—338 (англ.)

Для выяснения причин появления неприятного запаха при хранении рыбьих жиров были исследованы летучие продукты окисления воздухом при 45—55° метилового эфира высоконепредельных к-т сардинного масла (М). Среди продуктов окисления найдены к-ты HCOOH, CH_3COOH, масляная (I), капроновая (II) и гептановая (III), а также альдегиды: CH_3CHO, масляный (IV) и энантовый (V). Все эти в-ва имеют резкий запах, но не могут считаться носителями неприятного запаха, появляющегося при хранении на воздухе высоконепредельных к-т или их эфиров. Кроме того, выделен 2,4-динитрофенилгидразон неизвестного, повидимому, ненасыщ. карбонильного соединения. М (т. кип. 180—216°/1 *мм*, $n^{15}D$ 1,4856, кислотное число 0,28, число омыления 176,3, иодное число 340,3) представляет собой метиловые эфиры ненасыщ. C_{20} и C_{22} к-т. Через находящуюся в водяной бане стеклянную трубку диам. 3,5 *см* и длиной 46 *см*, наполненную мелкими кусочками пемзы, пропитанными 100 *г* М, пропускают в течение 150 час. при 45—55° воздух (по 10 *л/час*). Выходящий из трубки газ последовательно проходит через ловушки: а) с 5%-ным р-ром Na_2CO_3, б) две ловушки с 10%-ным р-ром $NaHSO_3$, в) с 0,2%-ным р-ром 2-4-динитрофенилгидразина, подкисленным HCl. Р-р Na_2CO_3 концентрируют, подкисляют HCl и экстрагируют большим избытком эфира. Эфир отгоняют, полученную легкую желтую жидкость с острым запахом превращают в гидроксамовые к-ты, которые анализируют хроматографически на бумаге с помощью 10%-ного р-ра $FeCl_3$ в спирте (проявитель — *н*-бутанол, насыщенный водой). Идентифицированы HCOOH, CH_3COOH, I, II, III, кол-ва которых уменьшаются в порядке: $CH_3COOH > I > HCOOH > III$. К упаренному бисульфитному р-ру прибавляют небольшой избыток 10%-ного р-ра KOH и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают насыщ. р-ром NaCl, высушивают, отгоняют эфир; к остатку добавляют воду и окисляют его при охлаждении посредством $KMnO_4$. Из окисленного продукта готовят гидроксамовые к-ты и разделяют их хроматографически на бумаге. Идентифицированы CH_3COOH, I, II, III. Преобладает III, следовательно среди карбонильных соединений преобладает V. Р-р 2,4-динитрофенилгидразина последовательно экстрагируют гексаном, эфиром и спиртом. Из гексанового р-ра выделены желтые кристаллы с т. пл. 121° и мол. в. 252, соответствующие 2,4-динитрофенилгидразону IV. Из эф. экстракта получено небольшое кол-во неидентифицированного в-ва, т. пл. 75° (из сп.). Из спирт. экстракта при стоянии на воздухе выделяется нерастворимое в спирте красное в-во. Б. М.

56472. Изомеризация в процессе гидрогенизации. I. Олеиновая кислота. Аллен, Кисс (Isomerization during hydrogenation. I. Oleic acid. Allen Robert R., Kiess Arthur A.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, **32**, № 7, 400—405 (англ.)

В результате исследования, выполненного с применением спектрофотометрии и озонолиза, высказано мнение, что при гидрогенизации ненасыщ. к-т и их эфиров одновременно происходит геометрич. изомерия и перемещение двойной связи. При различных давлениях и т-ре гидрировалась олеиновая к-та, выделенная из оливкового масла омылением 3%-ным спирт. KOH (содержащая 98% *цис*-9-октадеценовой к-ты), и 96,5%-ная *транс*-9-октадеценовая к-та, полученная элаидированием олеиновой к-ты окисью азота. Образование изомеров положения и пространственных изомеров, наряду с насыщением непредельных к-т, объяснено теорией гидрирования — дегидрирования. Н. К.

56473. К вопросу о селективности гидрогенизации подсолнечного масла в присутствии формиатникелевых катализаторов. Колесников Г. И., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 81—82

Изучено влияние т-ры (180—220°) на «радикальную» селективность гидрогенизации подсолнечного масла (ИЧ 121,9; роданововое число 77,9, содержание к-т (в %): насыщ. 9,8; олеиновой 39,5; линолевой 50,7) с применением 0,075% (в пересчете на Ni) формиатникелевого катализатора свежего и отработанного, без

носителя. Скорость тока H_2 3 *л/мин*, глубина насыщения жира водородом до ИЧ 88—90. Установлено, что степень селективности (отношение скоростей гидрогенизации линолевой и олеиновой к-ты) не зависит от т-ры и что отработанный катализатор действует более селективно в тех же условиях гидрогенизации. Н. Б.

56474. К контролю производства саломаса. Кульберг Л. М., Бадеева Т. И., Молот Л. А., Фрумина Н. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 1, 19—23

Предложен ускоренный метод определения Ni в саломасе, основанный на определении интенсивности окраски р-ра, содержащего малые кол-ва Ni, к которому добавлены: р-р диметилглиоксима (**I**), р-р окислителя и щелочь. Определение интенсивности окраски производится фотометрич. методом или по шкале так называемых стандартных серий. В первом случае 2 *г* расплавленного саломаса переносят при помощи 10—15 *мл* р-рителя в делительную воронку (50—100 *мл*) и р-р обрабатывают в ней точно 10 *мл* р-ра HCl (1 : 3), которая должна быть подогрета, если в саломасе есть взвесь металлич. Ni. 2 *мл* солянокислой вытяжки переносят в пробирку с градуировочной чертой на 10 *мл*, приливают 3 капли насыщ. р-ра сегнетовой соли, 3 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, 2 *мл* 1%-ного р-ра **I** в 5%-ном р-ре NaOH и 3%-ный р-р персульфата аммония до градуировочной черты. Интенсивность образовавшейся желто-розовой окраски измеряют фотометром ФМ через 5—7 мин. при голубом светофильтре. Кол-во Ni в *мг/кг* во взятом объеме равно 2,5 γ, где γ — кол-во Ni, найденное по калибровочной кривой, построенной на основе стандартного р-ра Ni, содержащего 100 γ Ni в *мл* и приготовленного по точной навеске металлич. Ni. Калибровочная кривая строится в координатах: на оси абсцисс возрастающие кол-ва Ni в γ, на оси ординат интенсивность развивающейся окраски, измеренная фотометром. Для определения Ni методом стандартных серий составляется шкала в интервале конц-ий 3—15 γ Ni из 0,5 *M* р-ра нитрата кобальта, 0,1 н. р-ра хромата калия и дистилл. воды до метки в градуированных (на 10 *мл*) пробирках из бесцветного стекла с плоским дном. Эта шкала очень близка по окраске к шкале из смеси стандартного р-ра Ni, р-ра **I** и окислителя. Разработан также ускоренный метод определения Ni в присутствии железа и меди при анализах катализаторных масс и маточных р-ров. 5—10 *мл* р-ра помещают в мерную колбу на 100—200 *мл* и доводят объем дистилл. водой до метки, отбирают 10 *мл* в конич. колбу, разбавляют водой и подкисляют 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), оттитровывают железо перманганатом калия, после чего к р-ру прибавляют 2 *г* фтористого натрия и нейтрализуют аммиаком по конго, подкисляют р-р 5 *мл* CH_3COOH (1 : 1), прибавляют 2 *г* сухого KJ и выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом. Затем р-р нейтрализуют аммиаком, охлаждают и титруют Ni р-ром **I**. Содержание Ni (*г/л*) рассчитывается по ф-ле: $Ni = 1000TAv/BC$, где *A* — кол-во *мл* р-ра **I**, израсходованного на титрование, *v* — объем мерной колбы, *B* — кол-во *мл* р-ра, взятого из мерной колбы для титрования, *C* — кол-во *мл* отфильтрованного р-ра, помещенного в мерную колбу, *T* — титр р-ра **I**, выраженный в Ni. Если Ni определяется в сухом порошке, то 1,5—2 *г* последнего обрабатываются HCl (к-той) и водой, отфильтровывают носитель, фильтрат с промывными водами собирают в мерную колбу (200—250 *мл*), содержимое доводят до метки и дальнейшее определение ведут по предыдущему. Г. Ф.

56475. Разделение жирных кислот с различным молекулярным весом посредством образования соединений с мочевиной. Ригамонти, Риччо (Separazione di acidi grassi a diverso peso molecolare mediante i composti di addizione con urea. Rigamonti Rolando, Riccio Virginio), Ann. chimica, 1954, **44**, № 3—4, 288—298 (итал.)

Описаны опыты по разделению жирных к-т кокосового масла. Н. С.

56476. Фракционирование жирных кислот с помощью комплекса с мочевиной: выделение эруковой кислоты. Патхак, Аггарвал (Fractionation of oil fatty acids by urea-complexes method: separation of erucic acid. Pathak K. D., Aggerwal J. S.), J. Scient and Industr. Res., 1955, **(B—C)14**, № 5, B 229—B231 (англ.)

Изучалась возможность применения комплекса с мочевиной для выделения эруковой к-ты (**I**) из горчичного масла (М) и из смеси М с касторовым, льняным, сафлоровым и арахисовым маслами, а также самостоятельное фракционирование к-т вышеуказанных масел тем же методом. Установлено, что **I** может быть выделена в достаточно чистом состоянии с высоким выходом (из 20 *г* М 8,62 *г* **I**). Чистота **I** проверялась хроматографированием, при этом выделено 6 фракций; колебание ИЧ 73,2—80,2; эквивалентного веса 338,4—340,5. Выделенная из смеси 50% М с к-тами сафлорового масла и разделенная на 7 фракций **I** имела колебания ИЧ 73,6—79,1 и эквивалентного веса 339,5—340. Чистота **I**, выделенной из смеси, содержащей >50% примесей или высокий процент насыщ. к-т, уменьшается. Н. С.

56477. Изомеризация полиненасыщенных кислот и их эфиров при действии амида натрия в жидком аммиаке. Абу-Наср, Холман (Isomerization of polyunsaturated fatty acids and their esters by sodium amide in liquid ammonia. Abu-Nasr Ahmed M., Holman Ralph T.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 7, 414—418 (англ.)

При действии амида натрия в жидком NH_3 и петр. эфире при —32° на линолевую и линоленовую к-ты и их эфиры происходит изомеризация, подобно изомеризации, происходящей при действии KOH при высокой т-ре, причем у эфиров изомеризация происходит в большей степени, чем у к-т. Продукт р-ции является сложной смесью, содержащей амиды и эфиры к-т с сопряженными и несопряженными связями. Сочетание хроматографии с УФ- и ИК-спектроскопией позволило выделить и идентифицировать различные *цис-* и *транс*-изомеры полученных амидов диеновых и триеновых к-т. Для получения амидов к 0,3 *г* безводн. $FeCl_3$ в р-ре 0,5 *л* жидкого NH_3 добавляли 8 *г* металлич. Na и затем 10 *г* этилового эфира линолевой к-ты. Через 5,5 часа вводили 15 *г* NH_4Cl, избыток NH_3 выпаривали, приливали 500 *мл* воды и подкисляли разб. HCl (1 : 1), экстрагировали эфиром, сушили Na_2SO_4, фильтровали и выпаривали в токе азота. Выход амида 92,5%, т. пл. 42—50°. Приведены данные спектрального анализа для различных фракций эфиров и амидов к-т, состоящих из смеси *цис*, *транс*- и *транс,транс*-изомеров в различных соотношениях амидов линолевой и линоленовой к-т, изомеризованных эфиров этих кислот. Н. К.

56478. Присоединение хлора к ненасыщенным жировым кислотам и эфирам. Лайнесс, Куакенбуш (Addition of chlorine to unsaturated fatty acids and esters. Lyness W. I., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 10, 520—521 (англ.)

При хлорировании (—20°) этиллинолеата, метиллинолеата и олеиновой к-ты получены соответственно: этилтетрахлорстеарат, т. пл. 76—76,4°, этилтетрахлорстеариновая к-та, т. пл. 126.2—126,6° и ранее не описанные в чистом виде метилдихлорстеарат (**I**), выход

100%, т. кип. 190—200°/1 *мм* (без разлож.), т. пл. 10—11° (из гексана), $n_D^{2,}$ 1,4649 и дихлорстеариновая к-та, т. пл. 35—36°, n_D^{25} 1,4722. Дехлорирование **I** требует более жестких условий, чем дебромирование и сопровождается побочными реакциями. Г. М.

56479. Определение концентрации жирных кислот. Павлович В. А., Абуладзе Л. М., Текстильная пром-сть, 1955, № 10, 56—57

Предложен улучшенный способ определения конц-ии жирных к-т в маточных р-рах мыла. К 1 *мл* маточного р-ра мыла в конич. колбе (емк. 100 *мл*) прибавляют 25 *мл* р-ра Na-карбоксиметилцеллюлозы определенной конц-ии, нейтрализуют 2 н. CH_3COOH (фенолфталеин) и добавляют 2 капли 6 н. CH_3COOH. Затем из бюретки вводят при перемешивании 25 *мл* 0,1 н. $CuSO_4$ и через 5 мин. фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок промывают дистилл. водой (25—30 *мл*), фильтрат и промывные воды переносят в конич. колбу (емк. 250 *мл*), добавляют 3 *мл* 6 н. CH_3COOH и 6 *г* KJ. Через 5—10 мин. титруют выделившийся иод 0,1 н. тиосульфатом (крахмал). Конц-ию жирной к-ты (A) определяют по ф-ле $A = (a-b-c)2d/10$, где a — содержание в р-ре 0,1 н. $CuSO_4$ в *мл* (25 *мл*), b — кол-во *мл* 0,1 н. тиосульфата, израсходованного на титрование иода, c — кол-во *мл* 0,1 н. $CuSO_4$, израсходованного на высаживание осадка Cu-карбоксиметилцеллюлозы, d — мол. вес. жирной к-ты. Множитель 2 показывает кол-во $CuSO_4$, взаимодействующего с жирной к-той. Предлагаемый метод более точен, чем метод экстрагирования. Н. Л.

56480. К рефрактометрии жиров. III. Многофазная рефрактометрия полиморфных глицеридов масла какао. IV. Обнаружение примеси посторонних жиров в масле какао. Кауфман, Тиме, Вёлерт (Zur Refraktometrie der Fette III: Mehrphasen-Refraktometrie der polymorphen Kakaobutter-Glyceride. Kaufmann H. P., Thieme J. G., Wöhlert U.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 1, 21—24; № 2, 114—119 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Часть III. Ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 27485 и 27486) проведены исследования по многофазной рефрактометрии масла какао. Дана характеристика отдельных полиморфных модификаций масла какао и описана методика исследования применительно к данному конкретному случаю. Описана методика определения содержания отдельных модификаций в масле и подсчета константы скорости превращения одних модификаций в другие, в том числе нестабильных в стабильную; установлены температурные условия достижения стабильной фазы.

Часть IV. По принципу многофазной рефрактометрии исследована зависимость от т-ры коэфф. преломления прессового и экстракционного масла какао как чистого, так и с добавкой (в кол-ве 5% и выше) масла пальмоядрового, кокосового, земляного ореха, пальмового, животного жира и др. Найдено, что добавление всех этих жиров существенно снижает коэфф. преломления масла какао при всех исследованных т-рах (16—34°) и предложен простой и быстрый метод обнаружения посторонних жиров в масле какао и шоколаде. Н. З.

56481. К характеристике некоторых этиленоксидных соединений. Карьер (Zur Charakterisierung einer oxäthylierter Verbindungen. Carriere G.), Fette, Seifeu, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 8, 563—564 (нем.; рез. англ., исп., франц.)

С целью выяснения состава этиленоксидных соединений определялась молекулярная рефракция (R_D) по ф-ле Лорентц-Лоренца. Для алкилфенолов, общей ф-лы $H(CH_2)_a \cdot C_6H_4(OC_2H_4)_bOH$, содержащих 4,6 и 9 этиленоксидных групп, измерялись R_D и мол. вес (М). Полученные значения R_D и М приравнивались к рассчитанным по сумме атомных рефракций и ат. весов, соответственно, после чего определялись «a» и «b». $R_D = 1{,}028 + 4{,}645\,a + 24{,}435 + 10{,}937b + 2{,}553$; $M = 14\,a + 94 + 44b$. Коэфф. «a» и «b», характеризующие длину цепочки и кол-во этиленоксидных групп, хорошо согласуются с действительными. В. Я.

56482. Слабопенящиеся моющие средства. Часть I. Файнман, Гринуолд, Гебелейн (Low-foaming detergents. I. Fineman Manuel N., Greenwald Harold L., Gebelein Charles G.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 8, 43—46, 183 (англ.)

Указано, что при распылении моющего р-ра под большим давлением или при усиленном перемешивании, как это происходит при механич. мытье посуды или бутылок, пена тормозит процесс распыления или перемешивания. Отсюда возникла потребность в слабопенящихся поверхностноактивных моющих средствах и в способах определения пенистости в условиях, близких к условиям моечных машин. Описаны приборы и аппараты для испытания, приведены результаты испытаний. А. Я.

56483. Полимерные фосфаты, применяемые в стирке.— (Polymere Phosphate im Waschvorgang.—), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 2, 28—30 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

56484. Гидрофобные средства в быту. Оль (Haushalts-Hydrophobierungsmittel. Ohl Fritz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 11, 333—336 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

56485. Количественное определение ионов кальция на основе пенообразующей способности цетилсульфата натрия. Росс, Шедловский, Джейкоб (Measurement of calcium ion suppression by protection of foam of sodium cetyl sulfate solutions. Ross John, Shedlovsky L., Jakob C. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 126—128 (англ.)

Описан метод определения степени связывания ионов кальция различными фосфорными солями по объему устойчивой пены, образуемому р-рами цетилсульфата натрия, выбранного в качестве индикатора связывания ионов кальция, вследствие того, что pH его р-ров остается постоянным. Этим методом была определена эффективность смягчения воды с различной жесткостью при различных величинах pH фосфорными солями (тринатрийфосфат, тетрапирофосфат, триполифосфат, метафосфат натрия) и натриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты. Определена растворимость при 45° кальциевой соли цетилсульфата (1 *мг* на 100 *мл*). Ф. Н.

56486 Д. Химический состав масла масличной редьки и возможное его применение. Череп В. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Кишиневск. ун-т, Кишинев, 1955

56487 Д. Исследование влияния некоторых факторов на кинетику гидрогенизации хлопкового масла. Абдурахимов А. Автореф. дисс. канад. техн. н., Среднеаз. политехн. ин-т, Ташкент, 1955

56488 П. Процесс регенерации масел, жиров и восков из отработанных адсорбентов. Чалонер, Мак-Николл, Нобл (Process for recovering oils, fats, or waxes from spent absorbent materials. Chaloner S. D., McNicoll D., Noble H. T.).

Англ. пат. 707224, 14.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii 396 (англ.)]

Смазочные или жирные масла, жиры и воски извлекают из отбельных земель, применяемых для их очистки путем нагревания с водн. щелочами (1 моль NaOH) или содой (<10 вес.%) в присутствии 2—4 ч. воды по отношению к абсорбенту. Эту обработку производят в присутствии синтетич. детергентов или мыла, полученного в этом же процессе в результате омыления масел или нейтр-ции свободных жирных к-т, входящих в состав извлекаемого из отбельных земель материала. Н. С.

56489 П. Противоокислители для жиров и масел. Осима (Antioxidants for fats and oils. Ohshima Yasuyoshi). Япон. пат. 3829, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 9086 (англ.)]

Для предохранения масел и жиров от окисления добавляют 0,05% алкильных эфиров 3,4-диоксибензойной кислоты. Г. М.

56490 П. Способ выделения высокомолекулярных жирных кислот с прямой цепью из смесей жирных кислот. Марцин (Verfahren zur Gewinnung hochmolekularer geradkettiger Fettsäuren aus Fettsäuregemischen. Marzin Adolf). Пат. ГДР 6275, 9.01.54

Высокомолекулярные жирные к-ты с прямой цепью (ВЖК) выделяют из смесей с жирными к-тами с разветвленной цепью, низкомолекулярными жирными к-тами, дикарбоновыми к-тами и другими окисленными продуктами (получаемыми, напр., при окислении парафинов до жирных к-т). Для этого нейтрализуют смесь жирных к-т щелочью в кол-ве ⩽85% от необходимого для полной нейтр-ции, и от полученной смеси отгоняют жирные к-ты с перегретым водяным паром или другим инертным носителем тепла при т-ре ⩽360°, лучше под вакуумом; при этом щел. соли ВЖК получаются в остатке, из которого жирные к-ты выделяют известным способом. Вместо частичной нейтр-ции можно нейтрализовать полностью, а затем добавить свободную к-ту перед перегонкой. Напр., смесь к-т с т. кип. 120—240°/2 *мм*, содержащую к-ты с 10—20 атомами С (полученную окислением парафина), нейтрализуют недостаточным кол-вом водн. щелочи и в аппарат, через пластину из пористого материала, вделанную в дно, вводят перегретый пар, постепенно повышая т-ру. Отгонку ведут при т-ре до 360°/100—50 *мм*; отгон конденсируют, а остающееся мыло разлагают подкислением HCl (к-той) и выделяют жирные к-ты. Приведены данные о выходах и анализах получаемых кислот. В. У.

56491 П. Новый процесс алкоголиза глицерида. Англаре, Мобе (Nouveau procédé d'alcoolyse des glycerides. Anglaret P., Mauber Y.). Франц. пат. 1041568, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8009—8010 (нем.)]

При алкоголизе глицеридов употребляют в качестве катализатора Na-алкилкарбонат, благодаря чему образуется незначительное кол-во мыла и жирной к-ты. Напр., при приготовлении бутиловых эфиров жирных к-т кокосового масла в сосуд с 400 *г* бутанола вводят сначала 2 *г* Na и затем CO_2 в кол-ве, эквивалентном металлич. Na. Добавляют 200 *г* обезвоженного кокосового масла (кислотное число 0,05) и кипятят в течение 2,5 час. После охлаждения и отстаивания сливают прозрачный р-р, быстро отгоняют в вакууме бутанол и глицерин. Образующиеся бутиловые эфиры жирных к-т кокосового масла (235 *г*) отделяют от осадка карбоната. Эфиры обладают хорошим цветом, содержат <0,1% мыла и <5% глицерина от общего его количества. Н. Ф.

56492 П. Процесс очистки глицериновых вод (Procédé de purification d'eaux glycerineuses) [Stearinerie Dubois Fils]. Франц. пат. 1040344, 14.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8248 (нем.)]

Для очистки глицериновых вод, получаемых в произ-ве мыла, их концентрируют до содержания глицерина 35—45%. Выделяющиеся на поверхности жирные к-ты постепенно удаляют. Затем нейтрализуют порошкообразной известью до щел. р-ции по фенолфталеину и удаляют кальциевые соли жирных к-т. Обработанную таким образом жидкость пропускают многократно и попеременно над катионо- или анионообменными смолами. Н. Ф.

56493 П. Производство маргарина. Рорк, Доу (Manufacture of margarine. Rourke John, Dow William Thornton) [Lever Brother and Unilever Ltd]. Канад. пат. 503152, 25.05.54

Патентуется непрерывный способ произ-ва маргарина, включающий следующие операции: а) смешение потока жиров с потоком водн. ингредиентов в один непрерывный поток смеси; б) охлаждение и эмульгирование смеси; в) гомогенизацию охлажд. смеси путем пропуска ее через сетчатую поверхность и последующего немедленного изменения направления ее течения и г) отверждение маргарина для предохранения его от расслоения. Патентуются также гомогенизаторы для частично загустевшего маргарина: 1. Гомогенизатор, состоящий из контейнера, в котором имеется входное отверстие для потока маргарина; первая сетчатая поверхность, расположенная перпендикулярно к направлению движения потока; приспособление для изменения направления потока по выходе из первой сетки; вторая сетчатая поверхность для дополнительного раздробления и гомогенизации маргарина; выходное отверстие для отвода гомогенизированного маргарина из контейнера. 2. Многоступенчатый гомогенизатор, включающий цилиндр с входным и выходным отверстиями в противоположных концах; сетчатый цилиндр меньшего диаметра, расположенный коаксиально внутри первого; ряд поворотных планок, закрепленных внутри сетчатого цилиндра и расположенных наклонно к его оси на определенных расстояниях одна от другой, их назначение — направлять текущий внутри цилиндра поток маргарина через сетчатую поверхность в пространство между цилиндрами; второй ряд поворотных планок, закрепленных в пространстве между цилиндрами и расположенных так, чтобы отклонять поток маргарина внутрь сетчатого барабана. Таким образом, маргарин многократно изменяет свое направление, всякий раз проходя через сетчатую оболочку. 3. Гомогенизатор, устроенный подобно предыдущему, но имеющий два сетчатых барабана — один с отверстиями, предназначенными для прохождения негомогенизированного маргарина, другой с меньшим размером отверстий для пропуска частично гомогенизированного маргарина. С. С.

56494 П. Способ производства стабилизированного арахидного масла. Эйвера (Process of preparing stabilized peanut butter. Avera Fitzhugh L.). Пат. США 2688554, 7.09.54

Для произ-ва арахидного масла, обладающего неизменной текучестью, мягкостью и мажущей консистенцией в большом диапазоне т-р, арахис растирают с добавлением стабилизатора масла арахиса, обеспечивая заданную пластичность массы. Растертую массу охлаждают до т-ры менее нижнего предела пластичности при перемешивании путем разрывания до прекращения повышения т-ры отбираемых от массы проб, что указывает на окончание кристаллизации жира при т-ре взятия пробы. Затем, продолжая перемешивание, массу нагревают до т-ры несколько ниже верхнего предела пластичности массы до прекращения повышения т-ры отобранных от масла проб, что указывает на окончание процесса кристаллизации всего жира,

содержащегося в конечном продукте, при всех т-рах ниже верхнего предела пластичности массы. Г. Н.

56495 П. Заменитель масла какао. Кавамура, Фудзита (A substitute for cacao fat. Kawamura Minoru, Fujita Toichi) [Taiyo Fats and Oils Co]. Япон. пат. 6186, 30.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11819 (англ.)]

Смесь 30 *кг* стеариновой к-ты и 1,1 *кг* 96%-ного глицерина нагревают 4 часа в атмосфере CO_2 при 240—250°, получая 3,7 *кг* моноглицерида стеариновой к-ты. Его смешивают с 3,8 *кг* фракции жирных к-т кокосового масла, кипящей при 140—165°/4 *мм*, и нагревают 6 час. при 250—260°, получая 7 *кг* синтетич. жира с т. пл. 33—34° и кислотным числом 2,5. Н. Л.

56496 П. Процесс получения каротинированного пальмового масла из отходов производства пальмового масла (Procédé d'obtention d'huile de palme caroténée de grande valeur à partir de déchets de palmier à huile) [Institut de Recherches pour les Huiles de Palme et Oléagineux]. Франц. пат. 1042465, 2.11.53 [Chem Zbl., 1954, **125**, № 45, 10371—10372 (нем.)]

Масляные жмыхи, полученные при переработке пальмовых орехов, высушивают до содержания влаги 10%, измельчают и экстрагируют р-рителем для липидов и каротиноидов. Получают пальмовое масло с 5‰ каротина, которое применяют в качестве сырья для получения каротина, окрашивания пищевых жиров и других пищевых продуктов. Остаток после экстракции в форме брикетов используют в качестве удобрения или топлива. Н. Ф.

56497 П. Состав масла, состоящего из глицеридов, и способы его производства. Валтейк, Гудинг, Нил (Glyceridic oil compositions and methods of producing same. Vahlteich Hans W., Gooding Chester M., Neal Ralph H.) [The Best Foods, Inc.]. Канад. пат. 489378, 6.01.53

Пищевой состав содержит в основном жирное масло, 0,002—0,1 вес.% сложных моноалкиловых и моноалкиленовых эфиров поликарбоновых к-т (в частности, сложный моноалкиловый эфир аконитовой к-ты) и 0,06—1,9 вес.% сложных диалкиловых и диалкиленовых эфиров поликарбоновых к-т. Последние выбраны из класса алифатич. поликарбоновых к-т, содержащих $\geqslant 3$ карбоксильных групп, и несимметричных алифатич. поликарбоновых оксикислот, содержащих также $\geqslant 3$ карбоксильных групп и не имеющих других функциональных групп, кроме гидроксилов и карбоксилов (константа первичной ионизации этих к-т находится в пределах $1,0 \times 10^{-2}$ — $1,0 \times 10^{-4}$ при 25°). В частности, это может быть сложный диалкиловый эфир ненасыщ. алифатич. к-ты, содержащей $\geqslant 3$ карбоксильных групп, константа первичной ионизации которой находится в области $1,7 \times 10^{-3}$—$1,0 \times 10^{-4}$ при 25°. Г. Н.

56498 П. Метод извлечения шерстяного жира из промывных вод. Бюгар (Method of and means for extracting wool grease from wool washes. Bugard P.). Англ. пат. 709567, 26.05.54 [J. Text. Inst, 1954, **45**, № 10, A699 (англ.)]

Метод извлечения шерстяного жира заключается в том, что через воды, получаемые от промывки шерстяного жира, при т-ре<40° продувают воздух. Образующуюся при этом пену затем перемешивают при одновременном подогреве до 80—90°. Получаемая жидкость содержит относительно большее кол-во жира и пригодна для дальнейших процессов сепарации. Н. С.

56499 П. Обработка неочищенного чайного воска — остатка после извлечения кофеина. Сиратори, Кунитомо (Treatment for crude tea-wyx residur after extraction of caffeine. Shiratori Yosozaemon, Kunitomo Tadaichi). Япон. пат. 2735, 15.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8564 (англ.)]

Неочищенный чайный воск (20 *кг*) экстрагируют 40 *л* теплого эфира и нерастворимый остаток отфильтровывают; получается 10 *кг* растительного воска. Растворимая в эфире часть дает 9,8 *кг* остатка. Его омыляют 10 *кг* 20%-ного NaOH и омыленный продукт обрабатывают водой и эфиром, в результате чего получают 20 *г* неочищ. Na-хлорофиллина. Из неомыляемых эфиром извлекают 0,11 *кг* стеринов; часть, нерастворимая в эфире (4 *кг*), представляет собой высокомолекулярные спирты. Н. Л.

56500 П. Способ улучшения восков, парафинов и смесей воскоподобных веществ. Ницше, Пирсон (Verfahren zur Verbesserung von Wachsen, Paraffinen und Mischungen wachsartiger Stoffe. Nitzsche Siegfried, Pirson Ewald) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 897158, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6129 (нем.)]

Метод улучшения восков, парафинов и смесей воскоподобных в-в состоит в том, что их смешивают с мономерными или полимерными кремнийорганич. соединениями, содержащими высокомолекулярные алкильные остатки, связанные с Si через O или OCO. Напр., алкилсилоксан, в котором имеются SiH-группы, нагревают 2 часа при 200—250° с цетиловым спиртом. Полученную восковую массу употребляют как политуру для дерева, воск для натирания полов, средство для пропитывания и т. п. Н. Ф.

56501 П. Рафинация технических восков и других подобных веществ. Сундгрен, Экман (Procédé de raffinage des cires brutes ou similaires. Sundgren L. F., Ekman E. E.). Франц. пат. 1037150, 15.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8010 (нем.)]

Отбелка производится посредством хромовой смеси, щел. р-ра $KMnO_4$ и других в-в, причем воск должен находиться в тонкоизмельченном, желательно в колл. состоянии, так как отбелка осуществляется при т-ре ниже т-ры плавления воска. Выделяющееся при отбеливании тепло удаляется охлаждением во избежание подъема т-ры выше т-ры плавления воска. При употреблении электролитически регенерируемых белильных жидкостей рафинация воска и регенерация белильной жидкости может происходить раздельно или одновременно в электролизере. Н. Ф.

56502 П. Процесс приготовления сульфированных моющих средств, не содержащих солей. Росс (Process for preparing salt-free organic sulfonate detergents. Ross John) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2682509, 29.06.54

Патентуется процесс отделения органич. сульфокислоты от избытка сульфирующего реагента переводом ее в пену, которая возникает под действием CO_2, освобождающейся из карбонатов или бикарбонатов — натрия, калия, аммония, магния или лития. Процесс осуществляется при т-ре несколько ниже 50°. Карбонаты и бикарбонаты вводятся в размере 5—15% от кол-ва, требуемого для полной нейтр-ции разделяемой смеси. Отделенная органич. сульфокислота нейтрализуется и высушивается до содержания 60% соли органич. к-ты. Ф. Н.

56503 П. Метод получения эфироспиртов. Бургдорф (Verfahren zur Herstellung von Ätheralkoholen. Burgdorf Kurt) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 897244, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9182 (нем.)]

Патентуется способ получения применяемых в качестве добавок к моющим и смачивающим средствам эфироспиртов общей ф-лы $(R'O)_xR(OH)_y$, состоящий в обработке соединений $Z_x R (COOR'')_y$ (R — алкил, R' — алифатич., гидроароматич. или циклоалифатич.

остаток, R″ — алкил, щел. металл. или H, x и y — целые числа от 1 до 6, Z — галоид) щел. алкоголятом или фенолятом, и последующего каталитич. восстановления водородом образующегося продукта. На первой стадии можно обрабатывать галогениды углеводородов соединением $(NaO)_xR(COOR'')_y$. Из бутилового эфира бутоксиуксусной к-ты получают бутоксиэтиловый спирт, т. кип. 54—58°/7 *мм*; этиловый эфир метилизооктилфеноксиуксусной к-ты дает монометилизооктилциклогексиловый эфир этиленгликоля; бутиловый эфир крезоксиуксусной к-ты дает метилциклогексилоксиэтиловый спирт; децилбутоксиуксусная к-та дает монобутиловый эфир децилэтиленгликоля; получены также изопропиловый эфир гексилдодекаметиленгликоля, глицерин-β-додециловый эфир, гекситдодециловый эфир. С. В.

56504 П. Способ получения поверхностноактивных веществ. Хентрих, Ширм, Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von kapillaraktiven Stoffen. Hentrich Winfried, Schirm Erik, Engelbrecht Heinz-Joachim) [VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 5022, 5.11.53

Способ приготовления поверхностноактивных в-в ацилированием аминоарилсульфимидов состоит в том, что моноаминодиарилсульфимид или моноаминоарилалкилсульфимид, или диаминодиарилсульфимид или продукты замещения их ароматич. соединениями обрабатывают алифатич., циклоалифатич. или жирноароматич. ацилирующими средствами, напр., к-тами и их производными, не содержащими галогенов. Напр., к смеси, состоящей из 164 вес. ч. 3,3-диаминодибензолсульфимида, 150 вес. ч. каприловой к-ты и 900 вес. толуола, при перемешивании добавляют постепенно тионилхлорид и нагревают при т-ре кипения в течение нескольких часов. По окончании выделения газов нерастворимый продукт р-ции отделяют и промывают толуолом. Остаток растворяют в содовом р-ре, осаждают разбавленной HCl и перекристаллизовывают из спирта (т. пл. 173°). Обработкой едким натром переводят, 3,3′-дикаприлоиламинодибензолимид в натриевую соль, хорошо растворимую в воде. Р-р хорошо пенится. Ф. Н.

56505 П. Новые смачивающие, вспенивающие, очищающие, пептизирующие и эмульгирующие продукты и способ их получения (Nouveaux produits mouillants, moussants, détergents, peptisant, et èmulsionnants, et leur procéde de préparation) [Produits Chimiques de la Montagne Noire]. Франц.пат. 1061888, 15.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 725 (франц.)]

Конденсируют 1—3 моля окиси этилена с 1 молем спирта или амида жирного ряда. Продукт конденсации сульфируют и нейтрализуют NaOH, KOH, LiOH, $Ca(OH)_2$, алкиламинами или ариламинами. В. К.

56506 П. Очищающие и санитарные составы. Дью-Бойс (Detergent and sanitizing compositions. DuBois Adrien S.). [Onyx Oil and Chemical Co.]. Канад. пат. 491738, 31.03.53

Очищающая, повышающая санитарное состояние смесь в форме подвижного порошка состоит из карбоната, фосфата или пирофосфата щел. металла (напр. Na), четырехзамещ. аммониевого основания (1—7,5%), содержащего алифатич. углеводородную цепь с 12—18 атомами С и водорастворимое неионогенное очищающее средство (⩾5%), свободное от кислых и основных групп, но содержащее гидроксильный или эфирный кислород. Общее содержание последних двух компонентов ⩽20%. Состав смеси (в вес. ч.): углекислый натрий 45, тетранатрийпирофосфат 45, нонаэтиленгликолевый моноэфир жирных к-т соевого масла 3—6 и бромистый олеилдиметилэтиламмоний 3. А. Я.

56507 П. Очищающее средство в форме брикета. Мак-Махон (Detergent briquette. MacMahon James D.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 504151, 6.07.54

Очищающее средство в форме брикета состоит из плотных кристаллич. агрегатов, образуемых в основном следующими компонентами: вода (общее содержание) 30—50%; углекислая сода и тринатрийфосфат (или одно из этих в-в) в кол-ве 0,1—0,5% от общего веса; борнокислый натрий 1—30%; до ∼50% полифосфатов натрия, содержащих ⩽ 15% тетрафосфата и гексаметафосфата натрия, и 0,25—5% немылообразного щелочеустойчивого органич. синтетич. моющего средства, напр. натриевую соль алкилбензолсульфоната, алкильная боковая цепь которого получается из фракции керосина, содержащей в молекуле 7—19 атомов С, хлористый лаурилдиметилбензиламмоний или оксиэтиллаурамид. А. Я.

56508 П. Антисептическая моющая смесь. Шумард (Antiseptic detergent composition. Shumard Roland Smith) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2698301, 28.12.54

Антисептическая моющая смесь содержит очищающее мыло и 0,5—5% от веса мыла пентагалоидфенола. А. Я.

56509 П. Смеси моющих средств, содержащие ингибиторы потускнения металлов. Сильвестер (Detergent compositions containing metal discoloration inhibitors. Sylvester Herbert Smith) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2698302, 28.12.54

Смеси моющих средств состоят из 10—50% водорастворимого анионоактивного органич. синтетич. моющего средства (сульфата или сульфоната) и 10—80% водорастворимых неорганич. солей полифосфатов (триполи-, пиро-, гексамета- и тетрафосфатов или их смесей), к которым добавляют 0,05—3 вес.% асимметричной моноциклич. арилтиомочевины. А. Я.

56510 П. Способ производства моющих средств в форме легкорастворимых нитей. Уагнер (Procédé de fabrication de détergents sous forme de fils à dissolution facile. Wagner H.). Франц. пат. 1070469, 27.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 317 (франц.)]

Способ заключается в том, что мыло, к которому могут быть добавлены полифосфаты, или моющее средство, не содержащее мыла, обрабатывают следующим образом: сначала делают жидким, затем вдувают газ, напр. углекислоту или воздух, чтобы сделать массу пористой и более объемистой, а затем ее пропускают через фильеры. А. Я.

56511 П. Поверхностноактивные соединения, производные высших алкиленоксидов (Composés tensioactifs dérives d'oxydes d'alkylene supérieurs α, β) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Франц. пат. 1063244, 30.04.54 [Teintex, 1955, **20**, № 1, 53 (франц.)]

Патентуются поверхностноактивные соединения, применяемые как моющие в-ва, общей ф-лы: $R\{[C(R^1R^3)\cdot C(R^2R^4)]_n(CH_2CH_2O)_zH\}_x$ (R — остаток органич. соединения, содержащего x атомов H, способных реагировать с окисью высшего α,β-алкилена; R^1, R^2, R^3 и R^4 — H, алифатич. или ароматич. остатки, содержащие все вместе, по крайней мере, 2 атома С; n — такое целое число, чтобы мол. вес соединения, за исключением оксиэтиленового остатка, был не менее 500; z — такое целое число, чтобы вес оксиэтиленовых остатков составлял 20—90% веса соединения; x — целое число ⩾ 2). Соединения получают конденсацией окиси α,β-алкилена общей ф-лы: $R^3C(R')OC(R^2)R^4$ с полимером эпоксиуглеводорода, мол. вес. которого > 500. О. С.

56512 П. Синтетический прессованный детергент для домашнего и промышленного применения (Detergent

synthétique en comprimé pour usage domestique et industriel.) [Pagani & Co.]. **Франц. пат. 1082545,** 30.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 589 (франц.)]

Синтетическое очищающее средство содержит детергент (напр., сульфированный высший спирт, алкиларилсульфонат или в-во, содержащее оксиэтиленовую группу), одно или несколько в-в, вызывающих выделение газа (напр., смесь Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ с виннокаменной или борной к-той), и нейтр. соль или электролит, дающий при растворении таблеток в воде нужную степень щелочности. В. К.

См. также: 53671, 54109, 54157, 54324, 54859, 55791, 55793; 16482Бх, 16483Бх, 16575Бх, 16576Бх, 16632Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

56513. **Состав крахмальных гидролизатов и полимеров глюкозы с опытной установки Кройера. Боруд** (Zusammensetzung von Stärkehydrolysaten und Dextrosepolymeren aus einer Kr*ø*yer-Versuchsanlage. Borud Ole J.), 1955, **7**, № 10, 253—257(нем.; рез. англ.)

Для исследования условий произ-ва улучшенной глюкозы (I) была создана опытная установка для непрерывного осахаривания крахмала по способу Кройера, которая подробно описана и показана на схеме. При опытах велось наблюдение за тремя типами р-ций: гидролизом крахмала в I, полимеризацией I в комплексные смеси полисахаридов и распадом I с образованием гуминовых в-в, сахарных к-т и окрашивающих продуктов. Опытная установка имела длину реакционной зоны 120 *м* и емк. 10,5 *л*. Т-ра гидролиза поддерживалась в пределах 150—170°. Исходные и получаемые продукты анализировались на содержание крахмала, кислотность, pH, плотность и конц-ию гидролизата, содержание редуцирующих в-в (РВ) и I, цветность и уд. вращение; описана методика этих исследований. Опыты проводились с картофельным и кукурузным крахмалами; результаты их сведены в таблицу (26 опытов) и показаны на 2 диаграммах. Переменными параметрами при опытах были т-ра, кислотность, конц-ия и время р-ции. В зависимости от этих параметров определялось кол-во получаемой I и РВ. Установлено, что степень гидролиза крахмала регулируется изменением параметров и легко может быть достигнута до 95,6%. Значительное влияние на кол-во I и РВ в гидролизате оказывает конц-ия исходного крахмального молока. Понижение конц-ии последнего увеличивает содержание I и РВ, что графически показано для картофельного и кукурузного крахмалов. Снижение конц-ии крахмального молока уменьшает цветность фильтрованных сиропов. Особенно благоприятно на снижение цветности влияет непрерывная нейтр-ция; цветность сиропов вообще на непрерывной установке получается лучшая. Отмечается, что получение высококонвертированных гидролизатов крахмала на установке достигается достаточно легко. Н. Б.

56514. **Очистка соков крахмальных гидролизатов ионообменниками из искусственных смол. Вегнер, Остеге** (Die Saftreinigung von Stärke-Hydrolysaten mit Kunstharz-Austauschern. Wegner Hans, Osthege Anton), Stärke, 1954, **6**, № 3, 44—52 (нем.; рез. англ.)

Описаны лабор. опыты очистки паточных сиропов, приготовленных из картофельного, кукурузного, соргового (мило) и пшеничного крахмалов; сиропы готовились 2 типов — с нормальным (33%) и высоким (63%) содержанием декстрозы. Испытывались 3 вида ионообменников: катионообменник «дузарит», анионообменник «имак-А-17» и обесцвечивающая искусств. смола «асмит-173». Исходные продукты и сиропы на всех стадиях обработки анализировались на содержание белков, фосфорной к-ты, тяжелых металлов (железо и медь) и на окрашивающие загрязнения (цветность). Приведены подробное описание выполненных опытов, методика анализов и характеристика взятых для опытов сиропов. В качестве перколяционных колонн применялся стеклянный прибор емк. 0,5—0,6 *л* с обогревающей рубашкой. Сироп подавался через перколятор со скоростью 0,5 *л* в 1 час. Т-ра поддерживалась при фильтрации ~60°, а для«асмита»~80°. В таблицах приведены результаты анализов. Катионообменник «дузарит» удаляет из всех сиропов медь на 100% и фосфорную к-ту на 0,3—53%. Благодаря изменению pH сиропа с 5,7 до 1,5 удаляется из сиропа от 77,6 до 98,4% белков. Отмечается и обесцвечивающее действие этого ионообменника. Анионообменник «имак А-17» показал также во всех случаях 100%-ное удаление меди, полное или до 63% снятие фосфорной к-ты и снижение белков на 26,3—64,1%. В отдельных случаях имело место нарастание цветности. Смола «асмит-173» весьма эффективно снимает красящие в-ва, давая вместе с тем значительную очистку сиропа от белков, фосфорной к-ты и полную очистку от солей меди. Приведены сравнительные данные по содержанию фосфорной к-ты и белка в сиропах, обработанных на ионообменниках и при помощи активированного угля карборафина С (в кол-ве 1,5% по весу абс. сухих в-в сока). Показано, что патока, полученная с применением ионообменников, по цвету и хим. показателям равноценна нормальным патокам. Описаны методы и условия регенерации всех типов ионообменников. Н. Б.

56515. **Производство сахара. аль-Келалиб** (صناعة السكر رياض الكلاليب) رسالة الكيمياء

Рисалят-уль-кимия, 1953. **2**, № 1, 11—18; № 2, 98—105 (арабск.)

Описание процессов свеклосахарного произ-ва. Г. Б.

56516. **Сахарная промышленность Ирландии. Часть 2. О'Доннелл** (The irish sugar industry. Part 2. O'Donnell John), Irish Engng, 1953, **4**, № 12, 283—285 (англ.)

Описан процесс произ-ва сахара на 4 з-дах Ирландии. Часть 1, см РЖХим, 1954, 50811. Г. Б.

56517. **Кристаллизация сахара; общие соображения по обработке утфелей. Салани** (La cristallizzazione dello zucchero: Dalle generalità al trattamento delle masse cotte. Salani Renato), Ind. saccarif. ital., 1954, **47**, № 7—8, 292—300 (итал.) Обзор. Библ. 20 назв. Н. С.

56518. **Взрывные свойства сахарной пыли. Мик, Даллавалле** (Explosive properties of sugar dusts. Meek R. L., Dallavalle J. M.), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 4, 763—766 (англ.)

На взрывоопасность сахарной пыли влияет ряд факторов: относительная влажность воздуха, влажность пыли, конц-ия пыли, теплота сгорания пыли, размер частиц пыли, источник первоначального воспламенения (тепловой или электрич.) и др. Опыты проводились в специально созданной для этой цели установке с применением для воспламенения пыли электрич. искры. Пыль глюкозы, сахарозы и раффинозы приготовляли с различной степенью измельчения и при помещении в закрытый сосуд, оборудованный устройством для хорошего перемешивания, фиксировали также давление, получающееся при воспламенении ее. Установлено, что при поверхности частиц пыли, напр. сахарозы, 3830 $см^2$ в 1 *г* миним. конц-ия пыли, при которой происходит взрыв, составляет 40 $г/м^3$ и при этом максим.

давление достигает 4,3 $кГ/см^2$; чем больше размер частиц, тем большая конц-ия пыли требуется для взрыва и тем меньшее получается максим. давление. Так, при суммарной поверхности частиц в 1 г пыли 2950 $см^2$ взрыв наступает при конц-ии 120 $г/м^3$, и максим. давление не превышает 4 $кГ/см^2$; при поверхности 2310 $см^2/г$ соответственно 180 $г/м^3$ и 3,7 $кг/см^2$ и при поверхности 1800 $см^2/г$—320 $г/м^3$ и 3,0 $кГ/см^2$. Г. Б.

56519. **Прогрессивная предварительная дефекация, как основа усовершенствованного метода очистки диффузионного сока. Вашатко, Когн, Заводский** (Progresívne predčerovanie ako základ zdokonalenej metodiky čistenia repnej štavy. Vašatko J., Kohn R., Zavodský L.), Listy cukrovarnicke, 1953, 69, № 2, 33—36 (словац.; рез. русс.)

Предложена технологич. схема очистки сока. Диффузионный сок в мерниках смешивается с 50% пересатурированного сока 1-й сатурации и подается через решоферы в котел прогрессивной предварительной дефекации, куда при 60° в течение 15—20 мин. добавляется известь до щелочности (Щ) 0,3% CaO. Затем сок в смесителе в один прием дополнительно обрабатывается 0,3% CaO и после 5—10 мин. перемешивания подается через решоферы (нагревание до 90°) на непрерывную дефекосатурацию. В 1-м сатураторе отгазовывают сок до оптимальной Щ. В последующих двух проводят одновременную дефекосатурацию (0,7% CaO) с соблюдением оптимальной Щ от начала до конца сатурации. В 4-м котле Щ окончательно выравнивают. Отсатурированный сок 1-й сатурации делит на две части, одна — поступает на дальнейшую переработку, а вторая — в сатурационные котлы, где отгазовывается до Щ 0,015—0,20% CaO, после чего возвращается в мерники диффузионного сока. Эта схема обеспечивает медленную и постепенную коагуляцию коллоидов, что дает хорошо фильтрующийся коагулят. Одновременная дефекосатурация дает крупнозернистый осадок $CaCO_3$, что также улучшает фильтрацию сока. Лабор. и заводская проверка приведенной схемы очистки сока дала положительные результаты. Благодаря хорошей структуре грязи при меньшем кол-ве промывной воды (75% к весу грязи) значительно уменьшились потери сахара. Е. Ш.

56520. **Сушка и пневматическая транспортировка сухого свекловичного жома. Роу** (Drying and pneumatic conveying of dried beet pulp. Rowe T. C.), Internat. Sugar J., 1954, 56, № 669, 248—249 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 2550. Г. Б.

56521. **Определение цвета сахара-рафинада. Мантовани** (La colorazione dello zucchezo raffinato e la sua valutazione. Mantovani Giorgio), Ind. saccarif ital., 1954, 47, № 1—2, 42—47 (итал.)

Дана схема и описание прибора для определения окраски твердого сахара, пользование которым исключает случайности и ошибки органолептич. метода. Основой прибора является фотоэлемент, на который падает луч света, отраженный от пробы сахара. Степень белизны пробы определяет интенсивность отраженного луча и, следовательно, силу тока в цепи, что и отражается на показаниях миллиамперметра. Методика рекомендует пользование стандартными пробами сахара для сравнения, что особенно важно для сахаров с различными размерами кристаллов. Н. С.

56522. **Применение индийских минеральных веществ (глин) для очистки сахарного сока, полученного из тростника. Часть II. Результаты работы опытной установки по применению боксита при очистке сульфитированного сиропа. Дьюби, Мави** (Use of Indian minerals in cane juice clarification. Part II. Pilot plant tests on the use of bauxite in sulphitation syrup clarification. Dubey R. S., Mavy S. S.), Indian Sugar, 1953, 3, № 6, 245—254, 267 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1954, 26392.

56523. **Регенерация костяного угля без прокаливания. II. Мирчев** (Regenerace spodia bez žíhání. II. Mirčev A.), Listy cukrovarn., 1953, 69, № 11, 241—245 (чеш.)

Изложены результаты сравнительных производственных опытов по холодной регенерации костяного угля (КУ) обработкой 0,6—0,8%-ной щелочью без последующего прокаливания и регенерации КУ горячим методом — обработкой к-той и щелочью с последующим прокаливанием, а также регенерации КУ по видоизмененному холодному способу — обработкой к-той и щелочью без прокаливания. Установлено, что при холодном способе регенерации эффект обесцвечивания клерса КУ лучше, чем при горячем. Видоизмененный холодный способ регенерации дает лучшие результаты, так как легче регулирует содержание $CaCO_3$ в КУ. ЧастьI см. РЖХим, 1953, 1180. Л. П.

56524. **Исследования по рекуперации азотистых веществ, содержащихся в побочных продуктах сахарного завода. Применение ионообменных смол. Строкки, Льоцци** (Ricerche sul ricupero delle sostanze azotate contenute nei sottoprodotti di zuccherificio. Impiego delle resine scambiatrici di ioni. Strocchi Paolo M., Gliozzi Ettore), Ann. chim., 1953, 43, № 10, 602—610 (итал.)

Раствор мелассы, обессахаренный баритом, подвергнут анализу с целью определения азотистых в-в методом хроматографии, а также методом прямого определения аминокислот. Аминокислоты более чем на 50% состоят из глутаминовой к-ты, прочие компоненты: γ-аминобутириновая к-та (9%), аспарагиновая к-та (5%), аланин (8%), лейцин и изолейцин (7%), гликоколь (5%), серин (5%), валин (5%), тирозин (2%). Н. С.

56525. **Очистка тростниковосахарного сока с помощью нового флоккулирующего вещества. Гхош, Манохар-Рао, Саньясираджу** (Clarification of cane juice with a new flocculating agent. Ghosh S. K., Manohar Rao P. J., Sanyasiraju K. R.), Indian Sugar, 1955, 4, № 12, 637—639, 641—642 (англ.)

Лабораторные опыты показали, что при добавлении к сырому тростниковосахарному соку нового флоккулирующего в-ва «Литрон Х 886» значительно увеличивается скорость осаждения осадка и грязь получается более компактной; наилучшие результаты были получены при. pH сока в пределах 6,9—7,3 и добавлении литрона Х 886 в кол-ве 0,0012% к весу сока. Литрон Х 886—синтетич. полиэлектролит,— выпускается в виде белого порошка, легко диспергирующегося в холодной воде. Применение литрона позволит увеличить производительность отстойников и фильтрационной станции. Г. Б.

56526. **Технический прогресс в технологии сахара за последнее время. Гунду-Рао** (Sugar technology recent technical progress. Gundu Rao S. N.), Indian Sugar, 1955, 4, № 12, 623—625, 627—630 (англ.)

Обзор последних усовершенствований в технике тростниково-сахарного произ-ва, примененных и могущих быть использованными на з-дах Индии. Рассмотрены: оборудование прессовой станции для получения сока, в том числе применение паровых турбин для привода прессов; различные способы очистки сока, включая попытки применения электричества для этой цели; выпаривание сока и уваривание сиропа; фуговка утфелей; теплоэнергетич. хозяйство. Г. Б.

56527. **Опыты по применению суперфосфата при очистке тростниковосахарного сока. Части I и II. Худжа, Гаутам** (Experiments with superphosphate as an aid to sugarcane juice clarification. Part

I and II. H u j a J. S., G a u t a n H. S.), Indian Sugar, 1954, **4**, № 9, 435—444; 1955, **4**, № 10, 499—501 (англ.)

Часть I. Опыты по применению однозамещенного (I) и тризамещенного (II) суперфосфата для очистки сока показали, что оба они улучшают качество сока, причем с экономич. точки зрения предпочтение следует отдать **II**. При содержании в соке 0,06% P_2O_5 лучшие результаты были получены при добавлении к соку **I** в кол-ве 180 *г* или **II** в кол-ве 45 *г* в пересчете на 1 *т* тростника. При применении **I** расход SO_2 и CaO несколько увеличивается по сравнению с очисткой сока при применении **II**.

Часть II. Заводские опыты показали, что добавление к сырому тростниково-сахарному соку **I** в кол-ве 0,007—0,008%, либо **II** в кол-ве 0,005—0,006% к весу тростника улучшает качество очищ. сока; доброкачественность сока повышается с 82,45 до 83,63 ед., уменьшается выход мелассы с 3,64% при работе без добавления суперфосфата до 3,5% при применении суперфосфата, улучшается варка утфелей. Приведенный экономич. расчет также подтверждает выгодность очистки сока с помощью суперфосфата. Г. Б.

56528. Применение гидроциклонов при производстве кукурузного крахмала. В а л (Die Anwendung von Hydrozyklonen bei der Maisstärkefabrikation. W a l G. J. v a n d e r), Stärke, 1955, **7**, № 8, 193—198 (нем.; рез. англ.)

Гидроциклоны (Г) применяются при выработке кукурузного крахмала для выделения ростка, очистки от песка и окалины, разделения мельничного молока на крахмал и глютен и для промывки крахмала. Выделение ростка производится на 2-ступенчатой установке Г. Выход масла при этом повышается с 66% до 70% по весу его в зерне. Для выделения песка применяется 2-ступенчатая установка, на которой, кроме того, отделяются и конгломераты белка от молока. Это позволяет снизить содержание белка в крахмале на 0,011%. Для первого разделения мельничного молока требуется 4-ступенчатая установка. После этой станции крахмал содержит еще 3—3,5% белка и уплотняется до 17—18° Bé. Крахмал промывается на 8—9-ступенчатой установке и содержание белка в нем снижается до 0,31—0,37%, а плотность сходящего молока повышается до 21—22°Bé. При использовании возвратной воды расход чистой воды на промывку крахмала составляет 1,55 *м*³ на 1 *т* кукурузы. Для увеличения содержания белка в глютене следует работать по комбинированной схеме с применением флотационных аппаратов, сепараторов и Г. Содержание белка в глютене при этом повышается до 72—74%. Выпускаются Г 12 различных размеров производительностью от 7 до 120 *м*³ молока в час. Приведены основные принципы управления Г установками Они просты в обслуживании, дешевы в эксплуатации, занимают мало места и обеспечивают весьма хорошие санитарные условия. Приведены технологич. схемы, чертежи общего вида установки и т. п. Н. Б.

56529. Новые сведения о применении треншлейдера в крахмальной промышленности. Х е д е р (Neue Erfahrungen über den Einsatz der Trennschleuder in der Stärkeindustrie. H e d e r E r h a r d), Stärke, 1955, **7**, № 8, 198—205 (нем.; рез. англ.)

Сообщается о применении новой конструкции дюзового треншлейдера (Т) при выработке пшеничного и картофельного крахмалов. На центрифуге нового типа можно проводить разделение по сортам и промывку крахмала. При произ-ве пшеничного крахмала на Т производилось выделение крахмала из мельничного молока, промывка и очистка крахмала 1-го сорта и выделение крахмала 2-го сорта из сходов предыдущих станций. На 1-й операции Т пропускает в час ~10 *м*³ молока плотностью 5° Bé и выделяет в дюзовой фракции крахмала 2-го сорта ~2,5—3% по весу муки и сточную воду, содержащую 0,15—0,3% взвешенных в-в (из них ~50% крахмала). При очистке и промывке крахмала 1-го сорта Т может работать на молоке плотностью от 6 до 18° Bé, что влияет на кол-во выделяемого крахмала 2-го сорта: при плотности молока в 6° Bé такого крахмала выделяется ~ 2,7% по весу муки, при 18° Bé — 8,1%. Шламмовые фракции с Т обеих станций уплотнялись на третьем Т и получающийся здесь крахмал 2-го сорта высушивался на вальцовой сушилке. Технологич. схема допускает возможность повторного использования производственных вод. При переработке картофеля Т используется для улавливания крахмала из сточных вод и для выделения клеточного сока из картофельной кашки. Сточные воды поступали в кол-ве 30—32 *м*³/*час*; крахмал из них выделялся с влажностью в 60% в размере 97% от содержания его в воде, доброкачественностью в 70%. При выделении клеточного сока из кашки, разб. на 18—20% водой, сок получался плотностью 1—1,2° Bé, а кашка с 42—44% сухих в-в. Часовая производительность по картофелю достигала 5 *т*. При увеличении зоны осушения Т отделение сока из картофеля возможно на 55% по его весу, а кол-во выделяемого разб. сока будет 73—74%. Приведены схема, чертеж и микрофотографии. Н. Б.

56530. Хроматографический анализ некоторых южных нектаров. Б е й л и, Ф ы г е р, О р т е л (Paper chromatographic analysis of some southern nectars. B a i l e y M. E., F i e g e r E. A., O e r t e l E.), Gleanings Bee Culture, 1954, **82**, № 7, 401—403 (англ.)

При исследовании нектаров (взятых из медовых желудочков пчел) цветов белого клевера и мандаринов уншиу из Луизианны методами хроматографии на бумаге найдено в них (соответственно) в *г* на 100 *мл* (в среднем): фруктозы 6,92 и 3,82, глюкозы 8,45 и 4,16 и сахарозы 26,73 и 11,15. А. Ф.

56531. Мед из Кении. Р е й м о н д, С п и к к е т т (Honey from Kenya. R a y m o n d W. D., S p i c k e t t R. G. W.), Colon. Plant and Animal. Prod., 1954, **4**, № 3, 249—250 (англ.)

Описан образец меда со слабыми слабительными свойствами. Мед имел светлокоричневый цвет и плотную садку с характерным медовым ароматом. Определение кротонового масла дало отрицательный результат. Определение токсических в-в в 30 *г* меда при экстрагировании эфиром также дало отрицательные результаты. А. Ф.

56532. Обработка меда. Б а р н с (Some experiences on handling and processing honey. Author gives honey handling tips. B a r n e s R a l p h W.), Gleanings Bee Culture, 1954, **82**, № 12, 728—730, 759 (англ.)

Даны рекомендации по выбору и способам использования оборудования для получения и обработки центробежного меда: насоса и сборника (отстойника) для меда, пастеризатора, фильтра, наполнителя для расфасовки меда, посуды (полиэтиленовой) для меда. А. Ф.

56533 П. Устройство для подачи извести на непрерывную сухую дефекацию сахарного диффузионного сока. Ю н г (Kalkszugabeeinrichtung zur stetigen Trockenscheidung von Zuckerrohsaft. J u n g F r a n s) [Pfeifer und Langen]. Пат ФРГ 900440; 12.11.53 [Zucker, 1954, **7**, № 3, 63 (нем.)]

Устройство представляет собой связанное с барабанным расходомером сока приспособление для включения подающего известь ленточного транспортера после каждого прохода через расходомер определенной порции сока с автоматич. остановкой через определенные

промежутки при помощи реле времени. Транспортер приводится в движение непрерывно действующим мотором через кривошипный и стопорный механизм, управляемый магнитной муфтой. Для включения транспортера служит кулачковое устройство на валу расходомера, включающее магнитную муфту после определенного числа оборотов расходомера с последующей остановкой транспортера посредством реле времени. Для установки требуемой дозы извести, кроме реле времени, на транспортере имеется регулятор высоты слоя извести, а также устройство для перестановки кривошипного и стопорного механизма. Л. Ш.

56534 П. Электролитический метод получения продуктов периодатного окисления полисахаридов. Двонч, Мелтреттер (Electrolytic preparation of periodate oxypolysaccharides. Dvonch William, Mehltretter Charles L.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2648629, 11.08.53

Метод получения продуктов окисления полисахаридов отличается тем, что электролиз р-ра полисахаридных в-в ведут при 5—50° в присутствии небольшого кол-ва иодной к-ты на катоде и при аноде в виде двуокиси свинца. При пропускании тока HJO_4, реагируя с полисахаридным в-вом, переходит в HJO_3 и на аноде регенерируется снова в HJO_4. Электролиз ведут до окисления всего основного кол-ва находящегося в р-ре полисахарида. Г. Б.

56535 П. Получение альгинатов. Бонниксен (Manufacture of alginates. Bonniksen Cyril Wilfred). Пат. США 2653106, 22.09.53

Для получения быстрорастворимого порошкообразного альгината сухой порошок водорастворимого альгината смешивают с р-ром соли, катион которой дает с альгинатом нерастворимое соединение, а р-ритель в этом р-ре является летучим и не растворяет водорастворимый альгинат. После удаления летучего растворителя путем выпаривания получается порошок, каждая частица которого состоит из зерна сухого растворимого альгината, имеющего тонкую оболочку из нерастворимого в воде альгината. Соль берется при обработке в таком соотношении, что получаемый продукт содержит достаточное кол-во водорастворимого альгината, чтобы перевести в р-р нерастворимый альгинат, когда порошок смешивается с водой. Г. Б.

56536 П. Способ получения белка из картофеля. Гольдбах (Verfahren zur Gewinnung von Kartoffeleiweiß. Goldbach Walter) [Landwirtschaftliche Kartoffelverwertungs A.-G.]. Пат.ФРГ 893283, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2935 (нем.)]

Соковые воды крахмального произ-ва нагревают в автоклаве при давл. 2 *ати* в течение 30 мин. при т-ре выше т-ры коагуляции белка, напр., 120°. Белок выпадающий в форме капель отделяют и сушат. И. Э.

См. также: 54144, 54148, 54638, 54645, 54851, 56923, 57061; 16200Бх, 16882Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

56537. Культивирование дрожжей на бутаноловой барде с добавлением отходов лимоннокислого брожения — оттека при производстве цитрата. Снаглевская (Zdrożdżowanie wywaru butanolewego z dodatkiem odcieku pofermentacyjnego po produkcji cytrynianu. Snaglewska J.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 5, 217 (польск.)

Опыты по культивированию дрожжей расы *Torula* на бутаноловой барде с добавлением отходов лимоннокислого брожения — оттека при произ-ве цитрата показали, что при этом улучшается рост дрожжей и выход повышается примерно на 1 *г* сухой массы дрожжей из 1 литра. Л. Ш.

56538. Метод непрерывного брожения в дрожжевой промышленности. Лабендзинский (Metoda ciągłej femenfacji w przemyśle drożdżowym. Łabendziński S.), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 6, 230—233 (польск.)

Основой польского метода непрерывного выращивания кормовых дрожжей является продление логарифмич. фазы роста дрожжей на неограниченный период, путем отборов жидкости в границах критич. и конечного кол-ва дрожжей в дрожжерастильном аппарате. При этом содержание дрожжевой массы (граммы в литре) должно быть постоянным. В течение 3—4 час. жидкость с нижних слоев одного аппарата переходит в другой аппарат. Оставшаяся часть дрожжей в первом аппарате дозревает и сепарируется. Часть дрожжевой суспензии, переданной во второй аппарат, получает приток питательной среды, и цикл повторяется. Метод обеспечивает биологич. чистоту дрожжей, что привело к выращиванию дрожжей непрерывным методом с ноября 1951 по август 1952 г. Для улучшения необходимо применение более совершенной воздушной системы и переход на ведение процесса в одном аппарате при условии биологич. чистоты. Г. Г.

56539. Производство дрожжей. I. Применение мочевины как источника азота. Масэ (酵母製造に關する研究・I. 窒素源としての尿素について・間泰月), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 5, 176—180, 17—18 (япон.; рез. англ.)

При выращивании хлебопекарных дрожжей S-201 на синтетич. средах установлено преимущество мочевины как источника азота при культивировании дрожжей в анаэробных, полуанаэробных условиях и в условиях аэрации среды. Накопление дрожжевой массы с применением мочевины обильнее, чем в присутствии сернокислого аммония, разницы в качестве получаемых дрожжей не замечено. М. П.

56540. Быстрый способ для определения сухого вещества дрожжей. Силадьи, Бачкаи (Gyors vizsgálati módszer az élesztö szárazanyagtartalmának megallapítására. Szilágyi Anna, Bácskai Mihály), Budapesti müszaki egyetem mezögazd. kém. technol. tanszékenek évk., 1952, III—1954, VIII (1954), 133—135 (венг.; рез. русс., англ.)

Около 1 *г* дрожжей (навеска с точностью до 1 *мг*) растирают с сухим кварцевым песком и 10 *мл* абс. спирта, смесь хорошо взбалтывают, нагревают 5 мин. на водяной бане (40—45°), после чего прибавляют 10 *мл* ксилола. После оседания мути 10 *мл* смеси воды, спирта и ксилола снимают пипеткой и прибавляют к 1 *г* растительного масла. Нагревая полученную смесь (на водяной бане 70°), отмечают т-ру гомогенизации. Для определений строят зависимость (эмпирическую) влажности от т-ры гомогенизации. Определение длится 20 мин. Г. Ю.

56541. О возможности стерилизации воздуха УФ-лучами на заводе прессованных дрожжей. Брумме (Über die Möglichkeiten der Luftentkeimung mit UV-Strahlen in Preßhefefabriken. Brumme Harald), Branntweinwirtschaft, 1954, **76**, № 23, 477—480 (нем.)

Для стерилизации воздуха над охладителем дрожжей была применена кварцевая 30-*вт* лампа пониженного давления типа NK 25/85, помещенная на высоте 1 *м* над приемным чаном. Объем помещения 22,5 *м*², влажность воздуха 60%. В этих условиях бактерии убивались в воздухе через 60 мин., их споры через 130 мин., плесени были более устойчивы, убивались через 130 мин. Дрожжевые пленки также подвергались изменениям. Увеличение влажности воздуха до 70% увеличивало время его стерилизации. Библ. 6 назв. И. С.

56542. Способность дрожжей к сбраживанию декстрина. Пелц, Вамош-Видьязо (Élesztök dextrinerjesztö képességéröl. Pelc Antal, Vámosné dr. Vigyázó Lilly), Élelm. ipar, 1954, **8**, № 4, 118—122 (венг.)

Сбраживание декстринов дрожжами устанавливалось путем анализа сахаров—продуктов распада декстринов в культуральной жидкости методом хроматографии на бумаге. Обнаружено, что Saccharomyces cerevisiae сбраживает декстрины в трисахариды, а Schizosaccaromyces Pombe в гептасахариды. Л. П.

56543. О цветной реакции продуктов брожения. Розенталер, Веджецци (Über eine Farbreaktion von Gärungsprodukten. Rosenthaler L., Vegezzi G.), Z. Lebensmittel—Untersuch. und—Forschung, 1955, **102**, № 1, 33—34 (нем.)

Продукты спиртового брожения дают розовое окрашивание с гексилрезорцином и трихлоруксусной к-той. Однако до сих пор неизвестно, является ли данная р-ция результатом взаимодействия с указанными в-вами нормальных или аномальных продуктов брожения, как напр. р-ция с акролеином. Е. Д.

56544. Изучение микрофлоры солода. Смык (Studia nad mikroflora słodów. Smyk Bolesław), Roczn. nauk rolniczych, 1954, **A69**, № 3, 409—470 (польск.; рез. русс., англ.)

Изучен качеств. и колич. состав микрофлоры винокуренного и пивоваренного солода, зерна и воды, используемых для его приготовления. Проведены ориентировочные исследования антибиотич. действия ряда гетероауксинов с целью использования их в технологии соложения. Выделены 12 видов актиномицетов, о существовании которых не имелось данных в литературе. А. П.

56545. К вопросу аналитического определения степени осахаривания солода. Салач, Главачек (Příspěvek k analytickému vyjádření rozluštění sladu. Salač Václav, Hlaváček Ivo), Průmysl potravin, 1954, **5**, № 8, 343—352 (чеш.)

Экспериментально проверены четыре известных метода оценки степени осахаривания солода. 1. Разница в кол-ве экстракта из солода тонкого (90%) и грубого (25%) помола. 2. Метод Кольбаха — отношение, растворимого азота в сусле к общему азоту в солоде. 3. Определение вязкости сусла, полученного в лаборатории. 4. Метод Гартонга — получение экстракта из измельченного солода (50 *г* солода + 400 *мл* воды) при 25, 45, 65, 85°. Установлено, что из всех приведенных методов относительно удовлетворительные результаты получают при пользовании методом Гартонга, упрощенным авторами статьи. Для контроля процесса солодоращения на току рекомендуется определение вязкости экстракта, полученного по методу Гартонга при 85%. Е. Ш.

56546. Ускорение спиртового брожения продуктами гидролиза белка. Забродский, Кордюкова (Die Beschleunigung der Alkoholgärung durch Produkte der Eiwesszersetzung. Sabrodski A. G., Kordjukowa N. S.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew., 1954, **8**, № 5/6, 75—79 (нем.)

56547. О восстановлении способности к спорообразованию у дрожжей сакэ. Цукахара, Ямада (On restoring the sporulation ability of sakê ylasts. Tsukahara Toraji, Iamada Masakazu), Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc., Brewing., Japan, 1953, **48**, № 8, 30—32 (англ.)

Утратившую способность к спорообразованию культуру дрожжей пересевают 7—8 раз с интервалами в 2—3 дня и 2—3 раза с интервалами 7 дней или более на экстракт койи, стерилизованный при помощи фильтрации через свечу Беркфельда. При определении способности к спорообразованию дрожжи перед посевом их на блоки культивируют при 37°. О. Б.

56548. Основные правила практического применения крахмальной патоки в ликерной промышленности. Вейсс (Grundsätze bei der praktischen Verwendung von Stärkesirup in der Likörindustrie. Weiss Hans), Branntweinwirtschaft, 1955, **77**, № 16, 292—293 (нем.)

Для смягчения резко-сладкого вкуса ликеров и сообщения им большей вязкости рекомендуется часть сахарного сиропа заменять крахмальной патокой. Приводится расчет смеси в зависимости от состава патоки и ее сладости по отношению к сахарозе. Н. П.

56549. О составе коньяков для диабетиков в соответствии с нормами для вин. Бенк (Über die Zusammensetzung von Diabetiker-Weinbränden im Rahmen der Bestimmungen des Weingesetzes. Benk E.), Alkohol-Ind., 1955, **68**, № 14, 345—346 (нем.)

Автор считает, что коньяк для диабетиков может изготовляться в пределах норм закона о вине при полном отказе от добавления сахара и незначительном добавлении искусств. сходных в-в (сахарин, дульцин). Приведены данные анализов хим. состава коньяков для диабетиков и обычных коньяков. О. З.

56550. Колориметрическое определение глицерина в сусле и ликерных винах. Пено, Шарпантье (Dosage colorimétrique du glycérol dans les mouts et les vins liquoreux. Peynaud E., Charpentié Y.), Ann. falsific. et fraudes, 1954, **47**, № 543—544, 85—90 (франц.)

Определение глицерина в присутствии больших кол-в сахара основано на окислении его иодной к-той: $CH_2OH.CHOH.CH_2OH + 2HJO_4 = 2HCHO + HCOOH + H_2O + 2HJO_3$ и колориметрич. определении образующегося HCHO после цветной р-ции его с хромотроповой к-той (1—8-дигидроксинафталин-3—6-дисульфоновая к-та). В кислой среде окислительный процесс заканчивается в 15 мин., между тем, как окисление иодной к-той сахара до HCHO требует 24 часа. Для снижения ошибки исследуемый р-р предварительно разбавляют водой до конц-ии сахара $\leqslant 40$ *г/л* — обычно в 10 раз. Большая чувствительность метода обусловливает необходимость такого разведения даже и для сухих вин. К 20 *мл* разб. р-ра прибавляют 5 *мл* основного уксуснокислого свинца, перемешивают и через несколько минут центрифугируют. 5 *мл* осветленной жидкости переносят в мерную колбу на 50 *мл* с 4 *г* тонко растертого барита. Постепенно, при перемешивании, р-р разбавляют до метки абс. спиртом и после 2 час. отстаивания фильтруют через складчатый фильтр. 1 *мл* фильтрата (0,08 *мл* разб. исходного р-ра) переносят в пробирку с притертой пробкой и с меткой на 25 *мл* и прибавляют 1 *мл* 0,02 н. HJO_4. Через 15 мин. избыток HJO_4 и ее солей восстанавливают р-ром SO_2 (1 *г/л*), прибавляя его по каплям. Жидкость сначала окрашивается освобождающимся иодом; р-р SO_2 продолжают прибавлять каплями точно до ее обесцвечивания. К обесцвеченной жидкости прибавляют 5 *мл* реактива, приготовленного из 5 *мл* водн. 5%-ного р-ра хромотроповой к-ты + 100 *мл* чистой H_2SO_4. Водн. р-р хромотроповой к-ты сохраняется ~10 дней на холоду и в темноте и должен использоваться не ранее 24 час. после приготовления. H_2SO_4 прибавляют к нему непосредственно перед употреблением. После прибавки реактива пробирку нагревают 40 мин. в кипящей водяной бане, охлаждают, доливают до метки дистилл. водой, перемешивают и колориметрируют окрашенную в фиолетовый цвет жидкость в монохроматич. зеленом свете (540 *мμ*). Проводят слепой опыт со всеми реактивами в идентичных условиях для определения поправки. Для построения калибровочной кривой используют точно известные конц-ии глице-

рина. При разбавлении исследуемого р-ра в 10 раз кол-во микромолей глицерина в пробе, умноженное на 125, дает кол-во миллимолей его в 1 *л*. Погрешность определения ⩽2%. Н. В.

56551. **Возврат барды на брожение в ацетоно-бутиловом производстве.** Нахманович Б. М., Малинкин С. Г., Дохликов К. К., Сенкевич В. В., Спирт. пром-сть, 1955, № 4, 11—14

Лабораторные опыты по выяснению влияния возвращенной барды на ацетоно-бутиловое брожение показали, что заторы, в которых 25% воды заменялись бардой, увеличивали выход ацетона на 6—7%. При замене бардой 50% воды и больше затруднялось сбраживание. Однако увеличение в этих случаях кол-ва дрожжевой культуры с 2—3% до 20% ускоряло брожение. Производственные опыты показали, что 10—17% возвращаемой барды дает лучшие выходы ацетона. При этом 1 $м^3$ барды дает дополнительно 2,5—2,8 *кг* р-рителей (этанола и ацетона). Возврат барды в 2 раза уменьшает ее кол-во, направляемое на фильтрацию, сокращает расход воды на приготовление заторов, в 3 раза снижает вязкость заторов, что значительно облегчает работу заторного холодильника. Ввиду повышения кол-ва сухих в-в (с 2,1—2,5 до 3,0—3,5%) увеличивается кормовая ценность барды. И. С.

56552. **Достижения в области пивоварения.** Йоханидес (Nathanov postupak u proizvodnji piva. Johanides Vera), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 12, 335—338 (хорв.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. П.

56553. **Влияние качества солода на качество пива.** Хесс, Шмид (Das Malz ist die Seele des Bieres. Heß E., Schmied O.), Mitt. Versuchsstation Gärungsgew, 1954, **8**, № 3/4, 58—60 (нем.)

Обзор работ о хим. изменениях солода в процессе приготовления сусла и пива, определяющих качество последнего. Библ. 11 назв. Н. Л.

56554. **Коллоидная стойкость пива.** Вандамм (La stabilite colloidal de la biere. Vandamme Jean), Petit J. brasseur, 1955, **63**, № 2539, 236, 237—240 (франц.)

Рассмотрены свойства тонкой мути сусла, состав азотистых в-в, усваиваемых дрожжами, помутнение пива при охлаждении и окислении. Отмечено отрицательное влияние воздуха на пиво, приведены методы контроля окислительно-восстановительного потенциала пива. Дано соотношение групп азотистых в-в в ячмене и солоде. Указана необходимость повторного осветления сусла и пива для получения стойкого пива. Начало см. РЖХим, 1956, 5560 В. П.

56555. **Эффективность аэрации в лабораторных бродильных сосудах.** Боливар (Die Wirksamkeit der Belüftung in Laboratoriums-Gärapparaten. Bolivar Ignacio), Brantweinwirtschaft, 1956, **78**, № 1, 8—10 (нем.)

Изучалась эффективность различных систем аэрации бродильных сосудов с помощью сульфитного метода Купера, Фернстрома и Миллера (Ind. Eng. Chem., 1944, **36**, 504) по кол-ву связанного кислорода воздуха, продуваемого через жидкость в пересчете на 1 *л/час* аэрируемой среды. Эффективность аэрации через керамиковую свечу в стандартном сосуде Финка, емк. 6 *л*, оказалась наивысшей и составила 56%, против 16% для вращающегося аэратора системы Фогельбуша с 52 отверстиями от 1 до 2 *мм* и 700 об/мин в сосуде на 20 *л* и 7% для аэратора из лучеобразно расположенных труб с 4000 отверстиями по 0,5 *мм* в сосуде на 200 *л*. Выявлена возможность примерного подсчета ожидаемого выхода дрожжей на натуральных средах их выращивания по данным Уайта, полученным при выращивании дрожжей на искусств. средах, в зависимости от колич. соотношения использованного кислорода к израсходованному сахару. Установлено, что выход дрожжей возрастает с повышением соотношения кислород/сахар до 1,3, после чего увеличение выхода практически прекращается. Г. О.

56556. **Аэрация сусла при охлаждении.** Беккер (Aeration as related to wort cooling. Becker Kurt), Brewers Digest, 1954, **29**, № 10, 31, 34, 41—42, 46 (англ.)

Рассматривается значение аэрации сусла при охлаждении. Кислород воздуха, растворенный в холодном сусле, стимулирует размножение дрожжей. Окислительные процессы происходят в сусле при т-ре >40°; следствием окисления является потемнение, лучшая коагуляция коллоидов, снижение хмелевого аромата и часто ухудшение вкуса. Желательна умеренная аэрация горячего сусла. Приводятся эксперим. данные о растворении кислорода и воздуха в сусле и рассматриваются практич. вопросы, связанные с устройством аэрации сусла. Н. П.

56557. **Исследование рационального метода дачи хмеля при варке пивного сусла.** Салач, Котрла-Гапалова, Ванчура (Studie vhodného dávkování chmele při chmelovaru. Salač V., Kotrlá — Hapalová M., Vancura M.), Kvasný prumysl, 1955, **1**, № 7, 155—159 (чеш.; рез. русс., англ., франц.)

Рекомендуется следующий способ задачи хмеля при варке пивного сусла: в начале варки задают $^1/_4$ всего кол-ва хмеля; горькие в-ва этой части в значительной мере переходят совместно с коагулированными белками в осадок. Через 40 мин. добавляют $^1/_2$ всего хмеля, составные части которого максимально используются. Остальное кол-во ($^1/_4$) задают за 40 мин. до окончания варки. При таком способе задачи хмеля достигается не только наиболее полное использование ценных составных частей хмеля, но также оптимальное соотношение составных частей извлеченных из солодового экстракта, что обеспечивает хороший вкус пива. Е. Ш.

56558. **Окончание главного брожения. II. Экспериментальные данные о всплывании дрожжей при верхнем брожении.** Джонстон (The termination of primary fermentation. II. Experimental data on the rising of the yest in top fermentation. Johnston J. H. St.), Wallerstein Labs Communs, 1953, **16**, № 53, 119—132 (англ.; рез. франц., исп.)

Изучались причины окончания главного брожения при верхневом брожении из-за образования хлопьев, сопровождающегося поднятием их на поверхность и образованием «шапки». На всплывание дрожжей при верхневом брожении влияет кол-во и качество азотистых соединений в сусле. Уменьшение общего азота улучшает образование дрожжевой «шапки». Наиболее оптимальная конц-ия белка в сусле от 10 до 20 *мг* на 1 *л*. Часть I см. РЖХим, 1955, 36310. О. Б.

56559. **Пеногашение в бродильной промышленности.** Пилиховский (Gaszenie piany w przemyśle fermentacyjnym. Pilichowski B.), Przem. rolny i spo ywczy, 1954, **8**, № 9, 337—338 (польск.)

Установлено в заводских условиях, что применение 10% моноэфиров (моноэфирных масел) жирных к-т в смеси с жирами, обычно употребляемыми для пеногашения, дает экономию до 37,2% этих жиров. При двухстадийном применении моноэфиров, т. е. в 1-й стадии (8 первых часов брожения) 20% в смеси с жирами и во 2-ой стадии (4 последующих часа брожения) 10%, можно достигнуть экономии 62,4% жиров. Моноэфиры могут быть успешно применены как в дрожжевой, так и в спиртовой промышленности. Г. Г.

56560. **Об утилизации углекислоты на пивоваренном заводе.** Койт (Estimating the need for carbon

dioxide equipment. Coit H. A.), Brewers Digest, 1954, **29**, № 5, 56, 58 (англ.)

56561. **Исследование стабильности экспортного пива. Гуммель** (Studie o trvanlivosti exportního piva. Hummel Jaroslav), Prubysl potravin, 1953, **4**, № 2, 64—66 (чеш.)

Изучалось влияние оставшегося в бутылках воздуха на изменение белковых в-в пива, образование нерастворимых соединений и появление мути. Л. П.

56562. **Вязкость пивного сусла. Бойченко Н. Г.**, Тр. Киевского технол. ин-та пищ. пром-сти, 1953, **13**, 197—199

Приводятся результаты определения коэфф. вязкости пивного сусла, подготовленного для произ-ва жигулевского пива. Вязкость определялась в зависимости от конц-ии и т-ры сусла (вискозиметром с катящимся шариком). Эксперим. данные проверены расчетом по формулам. А. Е.

56563. **Методы оценки пенообразования пива. Грюнберг** (Metode de apreciere a capacităţii de spumare a berei. Grünberg M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 6, 15—16 (рум.)

Приводится описание 3 методов, наиболее распространенных в СССР. А. М.

56564. **Автоматизированный транспорт солода, риса и другого зерна на пивоваренном заводе в Питсбурге (США). Уэллер** (Malt, rice and grits conveyed automatically at new Duquesne brewhouse. Weller L. G.), Amer. Brewer., 1953, **86**, № 10, 53, 57, 100 (англ.)

На пивоваренном з-де производительностью 240.000 *гл* в год транспорт солодовых и зерновых продуктов, начиная с выгрузки из вагона, подачи на хранение и на произ-во в одиннадцатиэтажном здании, производится автоматически с помощью пневматики, с пропускной способностью 30—25 *т* зерновых материалов в час. И. Б.

56565. **Машина системы «Атланта» для упаковки банок с пивом в картонную тару.** — (Atlanta paper develops. New can packaging machine.—), Amer. Brewer, 1954, **87**, № 12, Part 1, 49—52 (англ.)

Машина упаковывает жестяные банки цилиндрич., плоской или конусообразной формы емкостью от 0,17 до 0,94 *л* в коробки, вмещающие от 2 до 12 банок. Пропускная способность 900 банок в 1 мин. И. Б.

56566. **Прибор, действующий при помощи рентгеновских лучей, для проверки наполнения банок пивом.**— (X-Ray beams ease fill-level inspection at redtop.—), Brewers J. (Chicago), 1954, **110**, № 5, 20—21 (англ.)

Прибор укрепляется около конвейера, по которому идут банки с пивом. Банки на своем пути пересекают луч, направленный на кристалл сульфида кадмия с усилителем и в случае, если уровень в банке окажется неправильным, то срабатывает реле и дается импульс устройству, снимающему банку с конвейера. Прибор учитывает неправильность в весе с точностью до 1 *г* и проверяет до 900 банок в 1 мин. И. Б.

56567. **Контроль качества розлива на пивоваренных заводах. Боннер, Луарн, Хед** (The use of quality control in the brewery. Bonner Brant, Lewarne F., Head W.), Amer. Brewer, 1954, **87**, № 2, 51, 91 (англ.)

Контроль розлива пива производится постоянно спец. руководящим персоналом цеха или выборочно для проверки и изучения практикуемых методов и изыскания новых. О правильной работе розливного агрегата судят по содержанию в бутылочном пиве воздуха и CO_2 как факторов, определяющих качества продукции в зависимости от нормальной работы розлива. Приводятся практич. данные по этому вопросу. И. Б.

56568. **Новый розливный цех пивоваренного завода фирмы Foster в Мэрилебон (Англия).** — (M. B. Foster's on the Great West Road. Fine new bottling store in full production.—), The Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 3, 61—75 (англ.)

Приводится подробное описание современного, недавно пущенного в ход розливного цеха пропускной способностью 33.000 бутылок пива в час при работе в 5 линий; хранение большого кол-ва пива в бутылках. Даны два плана расположения оборудования и направлений движения возвратной и направляемой в сеть тары и 12 фотографий. И. Б.

56569. **Расширение и модернизация пивоваренного завода.**— (McEwan's extend and modernise at the Fountain Brewery.—), Brewers' Guardian, 1954, **83**, № 10, 55—75 (англ.)

Подробное описание модернизации з-да фирмы Wm. Mc-Ewan and Co в Эдинбурге и большое кол-во фотографий оборудования. З-д выпускает до 600 000 *гл* пива, значительная часть которого идет на экспорт; выработка экспортного, особо стойкого пива, обусловливает специфичность оборудования. И. Б.

56570. **Модернизация пивоваренного завода.**— (Thos. Usher's modernised brewery and bottlery.—), Brewers' Guardian, 1954, **83**, № 3, 59—69 (англ.)

Описывается модернизация крупного з-да фирмы Thomas Usher and Son. Приведены фотографии с модернизированного оборудования и планы расположения оборудования в разливном цехе с указанием движения транспорта на дворе. И. Б.

56571. **Расширение технологического оборудования.**— (Developments on the brewing side.—) Brewers' Guardian, 1954, **83**, № 3, 70—75 (англ.)

Описываются модернизация и расширение технологич. оборудования пивоваренного з-да, отличающиеся широким применением пластинчатых теплообменников (холодильников) и устройством спец. цеха для дрожжевого произ-ва, оборудованного четырьмя крупными фильтрпрессами. И. Б.

56572. **Удачное устройство розливного цеха пивоваренного завода.**— (Robert Younger's first venture into bottling.—), Brewers' Guardian, 1954, **83**, № 3, 23—31 (англ.)

Описывается оборудование цехов фильтрации и розлива з-да Янгера в Эдинбурге производительностью ~3600 бутылок в 1 час; приводится чертеж расположения и путей движения тары. И. Б.

56573. **Последние работы энологической станции в Бордо. Риберо-Гайон** (Travaux récents de la station oenologique de Bordeaux. Ribereau-Gayon J.), Rev. ferment. et. inds aliment., 1955, **10**, № 2, 73—79 (франц.)

Излагается содержание следующих работ: изучение антоцианов винограда и вина в сортовом разрезе методом хроматографии на бумаге; изучение некоторых винодельческих процессов — брожения сусла при умеренных т-рах (до 20°); изучение дрожжевой микрофлоры с выделением чистых культур (2000 штаммов); изучение стимуляторов роста; исследование побочных продуктов спиртового брожения и их баланс. Н. П.

56574. **Физическая, химическая и биологическая обработка вин с технической и гигиенической точек зрения. Полименакос** (Traitements physiques, chimiques et biologiques des vins au point de vue technique et hygiénique. Polymenacos M. M.), Bull. Office internat. vin., 1955, **28**, № 295, 199—201 (франц.)

Характеризуются основные направления винодельческой пром-сти Греции—крупная и мелкая, произ-во классных вин бутылочной выдержки и ординарных—бочечной. Последние приготовляются по большей части с прибавлением смолы. При этом способе вино

остается после брожения в той же бочке без переливки. Смола, осаждаясь, хорошо осветляет вино, увлекая на дно муть и оклеивающие в-ва. Этим способом приготовляются и классные вина, известные на международном рынке. Обработку $K_4Fe(CN)_6$ автор не считает токсической. Исследования не обнаружили образования цианистой к-ты при оставлении вина на осадке берлинской лазури. Однако $K_4Fe(CN)_6$ придает вину видимость больного и ее рекомендуется применять до оклейки другими в-вами, в частности, клеем Люкс. Опыты применения чистых культур дрожжей проводятся лишь в лабор. условиях. Способ брожения под давлением не применяется. Н. П.

56575. **Факторы, обусловливающие качество вин.** Негр (Les facteurs de qualité des vins. Nègre E.), Progr. agric. et vitic., 1954, **142**, № 49—50, 327—333 (франц.)

Доклад на Международной ярмарке виноградарства и виноделия в Монпелье в 1954 г. Среди факторов, влияющих на качество вин, особо отмечается степень зрелости винограда и дозировка SO_2. Г. О.

56576. **Малоизученный фактор качества красных вин. — Длительность брожения.** Негр (Un facteur trop méconnu de qualité des vins rouges.— Le cuvage. Nègre E.), Progr. agric. et vitic., 1955, **144**, № 34—35, 118—122; Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **41**, № 7, 363—365 (франц.)

Изучалась зависимость качества красных вин от продолжительности брожения. Найдено, что на качество вина одновременно с длительностью брожения влияют другие факторы, как-то: сорт винограда, большее или меньшее участие в брожении мезги, содержание в ней танина, качество собранного винограда, климат местности, подвал, способ брожения, а также преследуемая цель — получение ординарных вин для быстрого потребления или вин для дальнейшей выдержки. В брожении различают 3 периода — инкубационный, бурное брожение и тихое брожение. Увеличение первого периода и слив вина немедленно по окончании бурного брожения дает мягкие, но нестойкие вина. При увеличении продолжительности третьего периода вино сильнее обогащается танином и становится более гармоничным лишь при выдержке. Н. П.

56577. **Влияние рас дрожжей на игристые свойства шампанского.** Смульская О. П., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 8, 19—23

Опытами в производственном масштабе проверено влияние трех рас дрожжей (Судак 5-VI, Феодосия 2—IX и Кахури 7) на игристые свойства шампанского. Лучшие результаты получены для дрожжей Судак 5-VI и Кахури 7. И. С.

56578. **Второе сообщение об ауксологическом изучении винных дрожжей.** Верона, Пиччи (Secondo contributo allo studio auxologico dei lieviti della fermentazione vinaria. Verona Onorato, Picci Giovanni), Ann. sperim. agrar., 1954, **8**, № 6, 1965—1974 (итал.; рез. англ.)

Сообщаются результаты ауксологического анализа, 12 штаммов *Saccharomyces ellipsoideus* разного происхождения. Ни один штамм не оказался ауксоавтотрофным. Все чувствительны к биотину, тиамину, некоторые к пиридоксину и все нечувствительны к Са-пантотенату и мезоинозитолу. Установление отличия между формами дрожжей южных и северных районов требует более широкого изучения. Н. П.

56579. **Производственные свойства рас шампанских дрожжей и пути их селекции.** Одинцова Е. Н. В кн.: Вопр. микробиол. в произ-ве шампанского. М., Пищепромиздат, 1953, 54—79

Обследовано 300 культур винных дрожжей вида *Saccharomyces ellipsoideus* и выделена культура дрожжей Феодосия 1—19, обладающая всеми признаками, необходимыми в произ-ве шампанского: она отличается кислотовыносливостью — развивается при pH 2,5, хладоустойчивостью — активно бродит при 9—10°. По сравнению с другими культурами винных дрожжей дрожжи Феодосия 1—19 меньше всего потребляют кислорода на дыхательные процессы. Для усовершенствования технологии шампанизации вин необходимо вносить в производственную среду большое и строго определенное кол-во дрожжевых клеток, а также обогащать среду аминокислотами, витаминами и микроэлементами. О. Б.

56580. **Преимущество комбинирования дрожжей в виноделии — снижение летучей кислотности вина.** Сардитту-ди-Толиду, Тейшейра (Vantaggi della associazione di lieviti nella fermentazione vinaria: riduzione dell' acidità volatile nei vini. Zardetto de Teledo Odette, Teixeira Cycro G.), Agricoltura ital., 1955, 55, № 5, 155—164 (итал.)

Среди других факторов, влияющих на содержание в вине летучих к-т, отмечается влияние расы дрожжей. В опытах брожения виноградного сусла сначала с *Sacch. rosei*, а через 48—96 час. с *Sacch. cerevisiae* замечено, что при применении ассоциации дрожжей летучая кислотность вина снижается. Н. П.

56581. **Изменения азотистых веществ при производстве муската Канелли и влияние некоторых витаминов на его дображивание.** Тарантола, Ловизоло (Evoluzione delle sostanze azotate durante la lavorazione del moscato di Canelli ed influenza di alcuni fattori vitaminici sulla sua rifermentazione. Tarantola Clemente, Lovisolo Remo), Ann. sperim. agrar., 1955, **9**, № 1, 167—188 (итал.; рез. англ.)

Мускат Канелли получают путем периодич. прерывания брожения, очистки и фильтрации сусла, что снижает в последнем содержание N, удаляемого с дрожжами. Для ускорения падения N при высокоазотистом виноградном соке рекомендуется «проветривание» сусла перед фильтрацией, что ускоряет брожение и увеличивает кол-во отфильтрованных дрожжей и потерю N. Дображивание бедного N вина немного ускоряется при добавке витамина B_1, но не пантотеновой к-ты, мезоинозита и никотинамида. Г. В.

56582. **Ионный обмен в виноделии.** Бертуцци (Lo scambio ionico nell'industria enologica. Bertuzzi Alberto), Riv. vitivolt. e enol., 1954, **7**, № 9, 281—284 (итал.)

Ионообменивающая смола помещается в особый резервуар цилиндрической формы с усеченными конусами на концах. Конуса соединены трубопроводами с резервуарами с вином, образуя замкнутый круг, по которому вино циркулирует с помощью обыкновенной помпы. Н. П.

56583. **Опыты по разработке ускоренного способа созревания вина.** Жедовский, Пиллер (Próby nad opracowaniem metody skróconego dojrzewania wina. Rzedowski W., Piller K.), Przem. rolny i spozywozy, 1954, **8**, № 3, 107—108 (польск.)

56584. **Пороки, недостатки и болезни игристых вин.** Майер-Оберплан (Mängel, Fehler und Krankheiten bei der Schaumweinbereitung. Mayer-Oberplan M.), Österr. Weinzeitung, 1955, **10**, № 23, 153—154 (нем.)

Рассмотрены физ. (низкая т-ра при брожении) и хим. причины (высокое содержание SO_2, спирта, Fe, выпадение винного камня, белковое помутнение), вызывающие снижение качества игристых вин. Е. Д.

56585. **Помутнения вин.** Дрейпер, Томсон (Cloudiness in wines. Draper W., Thomson J. L.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 8, 35—38 (англ.)

Обзор по вопросу оклейки вин желтой кровяной солью для удаления ионов железа и меди. Описана теория метода и указаны источники попадания этих металлов в вина. Библ. 24 назв. О. З.

56586. **О некоторых причинах обогащения вина железом. Дюпюи, Норц, Пюизе** (Le vin et quelques causes de son enrichissement en fer. Dupuy P., Nortz M., Puisais J.), Ann. Inst. nat. rech. agron. E., 1955, **4**, № 1, 101—112 (франц.)

Железо попадает в вино с виноградом тем в меньшем кол-ве, чем беднее почва фосфорной к-той. Главным источником обогащения вина железом является не контакт с металлич. аппаратурой, а загрязнение сусла почвой. Н. П.

56587. **Содержание свинца в некоторых австралийских винах. Ранкин** (The lead content of some Australian wines. Rankine B. C.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 10, 576—579 (англ.)

Количественным определением в 55 образцах австралийских вин установлено от 0,04 *мг/л* до 0,86 *мг/л*, в среднем 0,23 *мг/л* Pb. Только 2 образца содержали Pb более, чем 0,50 *мг/л*. В связи с этим указано на возможность уменьшить содержание Pb в вине в английском стандарте с 1,00 *мг/л* до 0,50 *мг/л*. Наличие Pb в вине объясняется переходом его из аппаратуры и из свинцовых колпачков. И. С.

56588. **Влияние pH и титруемой кислотности хереса на выпадение кальция. Де-Сото, Babкентин** (Influence of pH and total acidity on calcium tolerance of sherry wine. De Soto Raul, Warkentin Hans), Food Res., 1955, **20**, № 4, 301—309 (англ.)

В лабор. и производственных условиях изучались причины выпадения в осадок Ca, попадающего в вино главным образом из цементной посуды. Установлены условия равновесия в хересе системы $Ca^{2+} + C_4H_4O_6 \rightleftarrows CaC_4H_4O_6$ при разных значениях pH. Выпадения Ca в осадок можно почти наверное избежать доведением pH хереса купажированием до 3,5—3,7 в зависимости от содержания в вине. Н. П.

56589. **Стерилизующее действие углекислого газа под давлением в бутылках с игристым вином. Влияние качества пробки. Фабрегес-Солер, Местр** (Action stérilisante du gaz carbonique sous pression dans les bouteilles de vin mousseux. Influence de la qualité du bouchon. Fabregues Sole J. M., Mestre A.), Bull. Office internat. vin., 1955, **28**, № 295, 176—182 (франц.)

Изучалось стерилизующее действие CO_2 в бутылках с игристым вином (шампанским) и значение качества пробки. Найдено, что стерилизующее действие CO_2 зависит от крепости вина, pH и растворимости CO_2. Оптимальная крепость игристых вин 11,5—12,5°. pH должен быть достаточно низким, препятствующим развитию патогенных микроорганизмов. Растворимость CO_2 повышается с понижением т-ры и достигает максимума при доведении шампанского после вторичного брожения до т-ры ниже 0°. Коэфф. растворимости CO_2 в игристых винах при разных т-рах определялся измерением давления в шампанской бутылке манометром и расчетом с применением ф-лы Гей-Люсака. Выведены кривые растворимости CO_2 в шампанском при разных т-рах. Для стерильности игристого вина при хранении большое значение имеет качество пробки, предохраняющей от инфекции и от потери CO_2. Н. П.

56590. **О применении железосинеродистого калия в виноделии. Де Роза** (Gli ultimi sviluppi della discussione sull'impiego del ferrocianuro. De Rosa Tullio), Riv. viticolt. e enologia, 1953, **6**, № 5, 148—151 (итал.)

56591. **Осветление вина с применением танина. Фойш** (La clarificaciòn del vino por materias tanicas. Foix Juan), Iberica, 1954, **20**, № 289, 231—234 (исп.)

Для стабилизации прозрачности вина и его органолептич. свойств применяют оклеивающие в-ва с прибавлением танина. При оклейке танин вступает в соединение с альбумином вина, образующийся объемистый осадок увлекает на дно также все механически взвешенные частицы. Описываются условия для проведения оклейки, ее техника и дозировка с предварительной пробной оклейкой. Дозы танина зависят от состава вина и применяемых оклеивающих в-в. Н. П.

56592. **Деметаллизация вин химическими, физико-химическими и ферментативными методами. Гарольо** (La demetallizzazione dei vini con mezzi chimici chimico-fisici ed enzimitici. Garoglio Pier Giovanni), Riv. viticolt. e enol., 1954, **7**, № 9, 285—301 (итал.)

Приводится средний состав золы итальянских вин и его зависимость от состава винограда, степени настаивания на мезге, контакта с металлом и пр. Некоторые металлы, как напр., железо и медь, вызывают помутнения вина. Описываются хим., физ.-хим. и ферментативные методы удаления из вин металлов, главным образом железа. Хим. методы заключаются в окислении железа, соединении его с дубильными в-вами с образованием таннатов железа, применении препаратов фитатов (аферин и др.), которые могут заменить желтую кровяную соль. Физ.-хим. методы состоят в применении разных адсорбентов, как напр. бентонит и ионообменные смолы. При ферментативных методах применяются пектолитич. ферменты, амилаза и пектаза. Новые методы деметаллизации вин несомненно прогрессивны. Н. П.

56593. **Применение хроматографического анализа для обнаружения прибавки сидра к виноградному вину. Армандола** (Applicazione dell'analisi cromatografica per identificare la preseza del sidro nei vini. Armandola Paolo), Riv. viticolt. e enol., 1954, **7**, № 11, 353—358 (итал.)

Прибавка сидра к вину практикуется в целях подделки. Вместо применяемых сложных способов обнаружения этой прибавки автор предлагает метод хроматографии на колонке из окиси алюминия. Натуральные виноградные вина дают только серо-коричневое кольцо в верхней зоне колонки. Сидр дает еще соломенно-желтое кольцо в нижней зоне. Смесь сидра с вином образует в средней и нижней зонах небольшое соломенно-желтое кольцо более или менее интенсивной окраски в зависимости от кол-ва прибавленного сидра. Н. П.

56594. **К определению диких дрожжей способом выращивания на виннокислом сусле. Виндиш** (Ueber den Nachweis wilder Hefen durch Kultur in weinsaurer Würze. Windisch Siegfried), Wiss. Beilage «Brauerei», 1956, **9**, № 1, 3—5 (нем.)

Способ определения диких дрожжей (ДД) по признаку спорообразования признан неудовлетворительным, поскольку он оказался неспецифичным для ДД. По аналогичной причине признан неудовлетворительным способ Голла и Чиано, основанный на том, что пивные дрожжи не переносят содержания в сусле свыше 1% винной к-ты, тогда как жизнедеятельность ДД не прекращается при значительно более высоких конц-иях винной к-ты. Проверкой большого числа различных рас дрожжей устанавлено, что предельно допустимое для развития дрожжей кол-во винной к-ты в сусле во многих случаях заметно ниже для ДД, чем для культурных пивных и спиртовых дрожжей. Отсюда следует, что для выявления полезных и вредных для произ-ва дрожжей, нельзя ограничиваться только показателями спорообразования, отношения к конц-ии винной к-ты или

морфологич. признаками, а необходимо изучать все свойства дрожжей в их совокупности. Г. О.

56595. **Упрощенное определение этилового спирта в вине. Фаерштейн А. В.**, Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1955, № 6, 59

Для сокращения продолжительности определения спирта в вине предложено использовать в качестве приемника при отгоне спирта пикнометр на 50—100 *мл*, установленный в воде (20°). При этом отпадает необходимость в выдержке пикнометра на водяной бане в течение 30 мин., а расхождения в результатах не превышают ± 0,1. Г. О.

56596. **Обнаружение ароматических веществ, прибавленных к сладким винам в целях подделки. Кордонье** (Recherche de l'addition frauduleuse d'aromatisants aux vins doux naturels. Observations sur le parfum naturel de ces vins. Cordonnier R.), Progr. agric. et vitic., 1955, **144**, № 27—28, 3—9; Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **48**, № 8, 399—403 (франц.)

Для обнаружения подделки мускатного аромата вин прибавлением кориандра и цвета бузины описанные в статье колориметрич. методы Эккарда и Салковского недостаточно точны. Хроматографич. метод разделения ароматич. в-в, предложенный Кирхнером, Миллером и Келлером (Anal. Chem., 1951, **23**, № 3, 430), позволяет довольно точно определять эту подделку. Источником ароматич. в-в является сама виноградная ягода, но возможно, что некоторые образуются в результате метаболизма дрожжей. По хим. составу ароматич. в-ва вина представляют собой: терпен, терпенол, терпинеол, ароматич. альдегиды, ванилин и коричный альдегид в незначительных кол-вах. Возможно существование в вине и других ароматич. в-в, не поддающихся определению методами хроматографии. Н. П.

56597. **Определение в вине салициловой и бензойной кислот экстракцией паром. Аршинар** (Recherche de l'acide salicylique et de l'acide benzoique dans les vins par extraction a la vapeur. Archinard P.), Ann. falsific. et fraudes, 1955, **48**, № 557, 213—217 (франц.)

Салициловая к-та экстрагируется из вина паром и определяется колориметрически в дистиллате с прибавлением 1% р-ра железных квасцов (розовое или фиолетовое окрашивание). Бензойная к-та определяется переводом бензоата натрия в салициловую к-ту по методу Дюбаки. Предварительно необходимо убедиться в отсутствии салициловой к-ты в самом вине. При методе экстрагирования паром для определения бензойной к-ты достаточно 1 часа, вместо суток при экстракции эфиром. Экстракция салициловой к-ты паром несколько медленнее, чем бензиным и определение менее точно, но достаточно для данной цели. Одновременно можно определять летучие к-ты вина. Описывается техника определений. Н. П.

56598. **Количественное определение общей сернистой кислоты в винах в виде сернокислого бария окислением двухромовокислым калием. Кланчнигг** (Dosaggio dell'anidride solforosa totale nei vini come solfato di bario in seguito ad ossidazione cromica. Klantschnigg Piero), Ann. sperim. agrar., 1955, **9**, № 3, Suppl. I—IX (итал.; рез. англ.)

Обычные методы определения в винах сернистой к-ты недостаточно точны и сложны. Предложен новый более точный и простой метод, основанный на окислении на холоду в очень кислой среде всей свободной и связанной сернистой к-ты двухромовокислым калием, с предварительным отделением альдегидо-сернистых соединений кислотным гидролизом при 60—70°, и на осаждении всей серной к-ты в виде $BaSO_4$. Сопоставляются результаты определений по предлагаемому методу и по методу Хааза. Н. П.

56599. **Электрофотометрическое определение в винах ортофосфорной кислоты в форме молибденовой сини. Дейбнер, Бузиг** (Dosage de l'anion orthophosphorique dans les vins par le procédé électrophotométrique au bleu phosphomolybdique. Deibner L., Bouzigues H.), Ann. Inst. nat. rech. agron. E., 1955, **4**, № 3, 309—334 (франц.)

Фосфор в винах находится в основном в минер. и в небольшом кол-ве в органич. форме (глицерофосфорная и диэтилфосфорная к-ты). Для определения фосфора разработан электрофотометрич. метод, в основу которого положен метод Аррениуса, модифицированный Агабальянцем и Дубровской (Сборник работы Донской энохим. лабор., 1931, 85). По этому способу фосформолибденокислый аммоний восстанавливается гидрохиноном и бисульфитом натрия, образуя молибденовую синь. Вместо визуальноколориметрич. предлагается более простое и точное электрофотометрич. определение (фотоколориметр Bonét-Moury с фильтром Wratten № 70 с длиной волны 650 *мμ*). Описывается техника определения общего и минер. фосфора. Содержание органич. фосфора определяется по разности между ними. Способ проверен на искусств. синтетич. винах. Н. П.

56600. **Определение лимонной кислоты в вине. Тейфель, Поглоудек-Фабини** (Zur Bestimmung der Citronensäure im Wein. Täufel K., Pohloudek—Fabini R.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forschung., 1955, **102**, № 1, 28—32 (нем.)

Приводятся данные по определению лимонной к-ты в винах прямым методом (превращением ее в пентабромацетон) и методом Райхарда (осаждением реактивом висмута). По мнению авторов, первый метод является сравнительно более простым и быстрым и дает меньший процент ошибки. О. З.

56601. **Исследование официального американского метода определения высших спиртов. Лемуш-ди-Андради-Периш** (Étude de la méthode officielle américaine pour le dosage des alcools supérieurs. Lemos de Andrade Peres de M. R.), Bull. Office internat. vin, 1955, **28**, № 298, VII Congrès intern. vigne et vin, 302—306 (франц.)

В результате проверки при добавлении к вину 0,5 *г/л* амилового спирта установлено, что методом Association of Official Agricultural Chemists удается определить его только в кол-ве ~ 60%. Способ взбалтывания при промывках CCl_4 после экстракции высших спиртов оказывает заметное влияние на результаты определения. Г. О.

56602. **Бихроматный и фотоколориметрический методы определения спирта в вине. Берг В. А.**, Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1955, № 6, 43—45

На основе опубликованных методов определения спирта в вине разработаны уточненные бихроматный (БМ) и фотоколориметрич. (ФМ) методы. Для определения по БМ берут 5 *мл* разб. вина (сухого — в 10 раз, десертного — в 20 раз), добавляют несколько капель нормальной щелочи и 2 *мл* воды, медленно отгоняют около 5 *мл* в приемник с 10 *мл* р-ра бихромата (33,6384 *г/л*) и 5 *мл* конц. H_2SO_4. Отгон ведут в круглодонной колбочке с елочным холодильником в шейке. Холодильник заменен согнутой под углом длинной трубкой, оттянутый конец которой опущен в окислительную смесь приемника. Избыток бихромата титруют гипосульфитом по методу. Г. Г. Агабальянца. Для определения по ФМ берут 1—3 *мл* разб. вина, общий объем отгоняемой жидкости доводят водой до 7 *мл*. Отгон ведут в условиях определения по БМ с использованием в качестве приемника мерной колбы на 25 *мл*. После окончания отгона содержимое приемника доводят во-

дою до метки, перемешивают и фотоколориметрируют. Содержание спирта в пробе находят с помощью калибровочной кривой, получаемой при внесении различных кол-в 1%-ного спирта непосредственно в хромовую смесь, с доведением последней до объема 25 *мл* и выдержкой в течении 10 мин. при 18—20° до колориметрирования. В течение суток цвет р-ра не изменяется. Сравнительная проверка методов установила отклонение БМ от определения спирта пикнометром в пределах от —0,06 до + 0,1, а ФМ — в пределах от —0,07 до +0,13 об. % спирта. Г. О.

56603. Проба на сорбит. Стюарт (The sorbitol test. Steuart Dan W.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 7, 387—390 (англ.)

Содержание сорбита (I) в виноградных винах значительно ниже, чем в фруктовых. Это может быть использовано для открытия примеси фруктовых вин к виноградным. Рассмотрены методы определения I, подробно описана проба с использованием в качестве реактива *о*-хлорбензальдегида, которой определяется ~80%. I. В красном и белом винах Бордо обнаружено ~2 *мг*% I, тогда как в сидре найдено 120—510 *мг*% I. Автор считает возможным обнаружение этой пробой в виноградном вине примеси 5% сидра. Г. О.

56604. К определению летучих кислот в винах. Бом (Zur Bestimmung der flüchtigen Säure in Weinen. Bohm E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 12, 286—287 (нем.)

Для ориентировочного определения содержания летучих к-т (I) рекомендуется отогнать 50 *мл* из смеси 50 *мл* исследуемого вина и 25 *мл* воды. Кол-во *мл* 1 н. NaOH, израсходованное на нейтр-цию к-т в отгоне, умноженное на 0,27, дает содержание I в вине в *мг/л* уксусной к-ты. Для точного определения I рекомендуется отогнать с водяным паром 60 *мл* из 6 *мл* исследуемого вина. Кол-во 1 н. NaOH, израсходованное на нейтр-цию к-т отгона, дает содержание I в вине в *мг/л* уксусной к-ты. Перегонку ведут в приборе, состоящем из конич. колбы на 300 *мл* и вставленной в нее пробирки, соединенной трубкой с холодильником и приемником. Г. О.

56605. Химические анализы вин в фармацевтической лаборатории. Бергнер, Мейер (Die chemische Untersuchung von Wein im Apothekenlaboratorium. Bergner K. G., Meyer H.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, **95**, № 41, 977—981 (нем.)

Изложены основные положения законодательства о виноградных винах. Описаны необходимые лабор. анализы сусла и вина. В связи с допуском добавления сахара в вина приведены примеры расчетов подсахаривания вин сахаром и сахарным сиропом. Описана техника сульфитации сусла и вина и приемы снижения излишней кислотности вин углекислым кальцием. О. З.

56606. Стабилизация вин добавлением защитных коллоидов. Мартин (Stabilizarea vinurilor prin adăugarea de coloizi protectori (cleiuri vegatale). Martin M.), Grădina, via şi livada, 1954, № 6, 35—44 (рум.)

На основании проведенных опытов с винами типа Рислинг и Алиготе рекомендуется применение растительного клея в 20—48%-ном спирте в кол-ве 2—20 *г/гл* для стабилизации вина. Отмечается необходимость предварительного удаления Fe. А. М.

56607. Качественное испытание желатины, применяемой для осветления напитков. Ренчлер, Хаузер (Zur qualitativen Prüfung der für die Schönung von Getränken verwendeten Gelatinen. Rentschler H., Hauser F.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. and Hyg., 1955, **46**, № 5, 405—414 (нем.; рез. англ., франц.)

Анализ 22 образцов швейцарской желатины (Ж), применяемой для осветления напитков, показал, что нет взаимосвязи между содержанием глютина в Ж и его таннино-осаждающей способностью (ТОС). При незначительном содержании глютина в Ж, содержание азота в осветленном напитке слегка возрастает, но не более 6% его исходного кол-ва. При повышенном содержании глютина в Ж наблюдается постепенное снижение содержания азота в осветленном напитке по мере возрастания кол-ва примененной Ж. Зольность Ж практич. значения не имеет, хотя желательно, чтобы она не превышала 3%. Во избежание ухудшения органолептич. качеств. осветляемых напитков, рекомендуется вносить не свыше 2,5 *г/дкл* Ж в виноградные и 5 *г/дкл* Ж в плодовые вина. Рекомендуется производить качеств. оценку Ж по показателю ТОС, устанавливаемому по кол-ву чистого, спирторастворимого таннина, осаждаемого 1 *г* сухой Ж. Пригодная для осветления Ж должна обладать 0,8 ТОС. Определение ТОС производят добавлением возрастающего кол-ва 1%-ного р-ра таннина к ряду проб с 5 *мл* 0,5—1%-ного р-ра Ж и выявлением предельных точек полного осаждения. Г. О.

56608 К. Производство солода и пивоварение. Разга, Радль, Гертнер (Malátagyártás és sörfőzés. Razga Zoltán, Radl Ferenc, Gärtner Karoly. Budapest, Elelmip. es Begyüjt, 1954, 289 l, 35 Ft.) (венг.)

56609 К. Виноделие. Том I. Часть 2. Микробиология вина. Шоош (Borgazdaság. 1. köt. 2. r. Borászati mikrobiológia, Soós István. Budapest, Mezögard. Kiadó, 1954, 323 l, 48 Ft.) (венг.)

56610 К. Виноделие. Риберо-Гайон (Enologia Transformaciones y tratamientos de los vinos. Ribereau-Gayon J. Barcelona, Salvat, (Imp. Hispano-Americana), 1954, XXIII + 645 p. con grab., 22,5 cm.) (исп.)

56611 П. Производство ацетона и бутилового спирта (Manufacture of acetone and butyl alcohol) [Usines de Melle]. Англ. пат. 713315, 11. 08. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1866 (нем.)]

Патентуется способ произ-ва ацетона и бутилового спирта брожением сахаросодержащего сусла, к которому перед брожением добавляют молочную сыворотку в кол-ве 2—20 *кг* на 100 *л* сусла. В. Г.

См. также: 55450, 56926; 16382Бх, 16884Бх, 16885Бх, 16887Бх, 16888Бх, 16939Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

56612. Краткий очерк пищевой промышленности Польской Народной Республики.— (O privire asupra industriei alimentare din Republica Populara Polonă.—), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 11, 19—20 (рум.)

56613. О пищевой промышленности Дании.— (Denmark's food industry. The editor gives his impressions of the food group's summer tour in Denmark.—), Food, 1955, **24**, № 286, 251—255 (англ.)

56614. Пищевкусовая промышленность Японии. Оно (調味料工業・大野碩十郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6**, № 10, 527—530 (япон.)

56615. Термофильные бактерии и их значение в пищевой промышленности. Пияновский (Bakterie ciepłooporne i ich znaczenie w przemyśle spożywczym. Pijanowski Eugeniusz), Kosmos (Warszawa), 1954, **3**, № 6, 818—826 (польск.)

Краткий отчет о конференции Польской Академии наук, посвященной вопросам термофильных микроорганизмов в пищевой пром-сти и в медицине. Л. Ш.

56616. **Современные вопросы консервирования. Боргстрём** (Konserveringsforskningens aktuelle problem. Borgström Georg), Tidsskr. herm·tikind., 1954, **40**, № 3, 129—130, 132—135, 137—139 (норв.)

См. РЖХим, 1955, 44927

56617. **О возможности стерилизации пищевых продуктов методом облучения в производственном масштабе. Клифкорн** (The food industry's attitude toward radiation sterilization. Clifcorm L. E.), Nucleonics, 1955, **13**, № 1, 39—41 (англ.)

Рассмотрены положительные и отрицательные стороны холодной стерилизации и дан обзор последних работ в данной области. Библ. 14 назв. Т. С.

56618. **О применении метода холодной стерилизации в пищевой промышленности. Эрбейн** (Cold sterilization-will it revolutionize food handling? Urbain W. M.), Poultry Process. and Market, 1954, **60**, № 9, 12, 18—20 (англ.)

Высказывается мнение, что стерилизация методом облучения γ- и β-лучами найдет широкое применение в пищевой пром-сти, особенно для удлинения возможного срока хранения замороженных мясных продуктов. Т. С.

56619. **Современные проблемы использования радиоактивных излучений при хранении пищевых продуктов. Стерилизация продуктов. Уракамн** (放射線による食物貯蔵の最近の問題. Radiation sterilization. 浦上智子), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 12, 39—44 (япон.)

Обзор. Библ. 16 назв. А. П.

56620. **Новые методы консервирования пищевых продуктов. Прост** (Nowe metody konserwacji żywności. Prost Edmund), Med. Weteryn., 1954, **10**, № 2, 73—76 (польск.)

Обзор (мгновенная пастеризация молока, применение тока высокой частоты, ультразвука и γ- облучения для стерилизации молока, мяса, плодов и пр.). Л. Б.

56621. **Вопросы непрерывной стерилизации в консервной промышленности. Шпаньяр** (A folyamatos sterilezés újszerü megoldása. Spanyár Pál), Élelm. ipar, 1955, **9**, № 5, 155—156 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Описание работы гидростатич. автоклава системы «Карвалло». А. П.

56622. **Современные методы уваривания и сушки в пищевой промышленности. Грос, Даффилд** (Chemical engineering methods in the food industry. Grose J. W., Duffield G. H.), Chemistry and Industry, 1954, № 48, 1464—1474 (англ.)

56623. **Использование данных пищевой инспекции. Бергнер** (Versuche einer erweiterten Auswertung chemischer Befunde der Lebensmittelüberwachung. Bergner K. G.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 10, 245—248 (нем.)

Приведены данные по анализам пищевых продуктов. Указывается на необходимость их использования для систематич. обзора качества продуктов и разработки соответствующих законодательных мероприятий. Е. К.

56624. **Задачи пищевой химии и пищевой инспекции. Бере** (Aufgaben der Lebensmittelchemie und Lebensmittelüberwachung. Behre A.), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 29—32 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

56625. **Определение водорастворимых органических кислот в пищевых продуктах методом хроматографии на бумаге. Беккер** (Der papierchromatographische Nachweis wasserlöslicher organischer Säuren in Lebensmitteln. Becker Erich), Z. Lebensmittel Untersuch. und Forsch., 1954, **98**, № 4, 249—257 (нем.)

Нелетучие к-ты (щавелевую, малоновую янтарную, глутаровую, адипиновую, фумаровую, гликолевую, молочную, яблочную, винную, лимонную и H_3PO_4) в водн. р-ре или р-ре H_2SO_4 хроматографируют на бумаге смесью C_4H OH — бензиловый спирт — HCOOH (85%-ная) — вода в соотношении 7 : 7 : 1 : 2. Идентификацию производят путем последовательного опрыскивания р-рами бромкрезолового зеленого (40 *мг* растворяют в 100 *мл* спирта и добавляют 0,1 н. NaOH до перехода окраски), NH_4VO_3 (насыщ. водн. р-р) и смесью $HClO_4$ с HCl и молибдатом аммония (5 *мл* 60%-ной $HClO_4$, 10 *мл* HCl и 25 *мл* 4%-ного водн. р-ра молибдата аммония разбавляют до 100 *мл*). Летучие к-ты (муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную и валериановую) определяют в виде аммониевых солей. Щел. и щел.-зем. катионы должны быть предварительно удалены взбалтыванием водн. р-ра с катионитом или путем экстракции эфиром из подкисленного р-ра. Хроматографирование производят смесью *н*-C_4H_9OH и 1,5 н.NH_4OH в отношении 5 : 1. Опрыскивают хлорфеноловым красным (40 *мг* растворяют в 100 *мл* воды и добавляют 0,1 н NaOH до перехода окраски) и 0,1 н. $AgNO_3$ и 5 н. NH_4OH (1 : 1). Отмечено, что значения R_f зависят от конц-ии к-т; к-ты различно ведут себя в свободном состоянии и в форме солей и образование нерастворимых осадков может замаскировать присутствие некоторых к т. В. А.

56626. **Контрольно-измерительные приборы в пищевой промышленности. I. II. Вальтер** (Instrumentation in food processing control.— I, II. Valter Leo), Food, 1954, **23**, № 273, 204—206, № 274, 264—266 (англ.)

Краткие указания о возможности применения на современных пищевых з-дах новейших контрольно-измерительных приборов и авторегуляторов с учетом первичных затрат на приобретение и установку. Перечислены приборы: регулирующие подачу пара в паровой котел, контролирующие т-ру печи для выпечки хлеба, т-ру автоклавов, уровень сыпучих в-в в бункерах, приборы, предназначенные для управления технологич. процессом на расстоянии и др. Т. С.

56627. **Подъемное оборудование на предприятиях пищевой промышленности. Дреэр** (Fördereinrichtungen im Lebensmittel-Betrieb. Dreher F.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 4, 230—237 (нем.)

56628. **О значении воды в зерноообрабатывающей промышленности. Жофруа** (L'eau dans les industries des céréales. Geoffroy R.), Bull. Ecole franç.meunerie, 1954, № 143, 195—199 (франц.)

Краткое изложение прежних взглядов на влажность зерна, а также и современной теории строения воды и ее физ.-хим. свойств в зерне, муке и булочных изделиях. А. Е.

56629. **Хранение кукурузы в початках и в зерне. Голик** (Przechowywanie kukuryzy w kolbach i w ziarnie. Golik M. G.), Gospod. zbozowa, 1954, **5**, № 8, 15—18 (польск.)

56630. **Повышение стойкости зерновых продуктов фенольными противоокислителями. Стакки** (Increasing shelf life of cereals with phenolic antioxidants. Stuckey Ben N.), Food Technol., 1955, **9**, № 11, 585—587 (англ.)

Исследовалась эффективность обработки сухих зернопродуктов, растворимыми в пропиленгликоле фенольными противоокислителями (I): бутоксианизолом, бутокситолуолом и пропилгаллатом, которые применялись в различных комбинациях в виде конц. р-ров, или в водно-масляных эмульсиях путем обрызгивания продукта или смешивания с ним. Установлено стабилизирующее действие I на муку из пшеничных

зародышей, необработанный рис, рисовые отруби, сухие завтраки из зернопродуктов. Для промышленного использования рекомендуется метод распыления разб. масляных р-ров I при движении конвейерной ленты с продуктом. В. Б.

56631. Современное положение с определением примесей в муке в Бельгии. Петерс (Die heutige Lage der Filth-Test-Prüfung in Belgien. Peters G. P.), Brot und Gebäck, 1953, 7, № 6, 100—101 (нем.)

Изложены результаты определения примесей в муке различными методами и дана характеристика обнаруженных примесей. А. П.

56632. О содержании β-каротина в отрубях. Гацци. (Sul confenuto in betacarotene di semole italiane e di paste con esse prodotte. Gazzi Vittorio), Boll. lab. chim. provinc., 1954, 5, № 4, 101—104 (итал.)

56633. Метод определения ржаной муки в пшеничной. Киндеми, Коццари (Sui metodi di ricerca della farina di segale nella farina di frumento. Chindemi Ascenzio, Cozzari Annibale), Boll. lab. chim. provinc., 1954, 5, № 1, 13—15 (итал.)

56634. Простой метод открытия искусственных красителей в отрубях и мучных изделиях. Романи (Metodo semplice per la ricerca dei coloranti artificiali nelle semole e paste alimentari. Romani Bruno), Boll. lab. chim. provinc., 1954, 5, № 4, 115—118 (итал.)

25 *г* измельченного продукта (до тонины отрубей) заливают 50 *мл* спирта 50° и оставляют на 48 час., время от времени перемешивая. Фильтруют, собирают 5 *мл* фильтрата в пробирку диам. 18 *мм* и прибавляют 1 *мл* H_2O_2. Через 3—24—48 час. наблюдают окраску. Сохранение окраски фильтрата указывает на присутствие искусств. красителей. 1 сообщение см. РЖХим, 1956, 49220. Б. А.

56635. Простой метод обнаружения примеси дурмана в гречневой крупе и муке с помощью аналитической кварцевой лампы. Менгер (Über einen einfachen Nachweis von Stechapfelbesatz in Buchweizenerzeugnissen mit Hilfe der Analysenquarzlampe. Menger A.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 7, 187—188 (нем.)

Эндосперма дурмана при смачивании водой дает в УФ-свете зелено-желтую флуоресценцию, меняющуюся с изменением pH р-ра: в кислой среде усиливается зеленый оттенок, в щелочной — желтый. Другие зерновые примеси при аналогичных условиях не дают характерной флуоресценции за исключением ржи, дающей слабожелтую флуоресценцию, затухающую при прибавлении HCl; эндосперм дурмана при прибавлении HCl флуоресценцию усиливает. Н. Т.

56636. О контроле окраски макаронных изделий растительными красителями. Романи (Contributo al controllo della colorazione delle paste alimentari con pigmenti vegetali. Romani Bruno), Boll. lab. chim. provinc., 1955, 6, № 3, 73—77 (итал.)

Приведены данные о содержании каротина в макаронных изделиях, для определения которых к 10 *г* измельченного в порошок образца добавляли 50 *мл* насыщ. водой *н*-бутилового спирта, энергично встряхивали 1 мин. и оставляли на ночь (16 час), отфильтровывали и фильтрат исследовали колориметрически (фотоэлектрич. колориметр Дюбоска), сравнивая его с стандартным р-ром каротина Мерка. А. М.

56637. Новые направления в технологии хлебопечения. Эймос (Modern trends in baking technology. Amos A. J.), Milling, 1955, 125, № 18, 540—543 (англ.)

Излагаются работы, не получившие еще широкого внедрения в пром-сти: бестарное хранение муки на мельницах и хлебозаводах, искусств. созревание муки при помощи механич. аэрации при замесе с большой скоростью (~ 350 об/мин), или при удлинении времени замеса водно-мучной болтушки в соотношении 1 : 1 с добавлением соевой муки, с последующим нормальным домесом и выходом теста; приготовление теста непрерывным способом; применение в хлебопечении препаратов амилазы и протеиназы для исправления муки и полиоксиметилен-моностеарата для обеспечения нежности мякиша и замедления черствения хлеба. В. Б.

56638. Анисовый хлеб. Бенк (Über Anisbrot. Benk E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, 50, № 5, 115—116 (нем.)

Анисовый хлеб и сухари, приготовляемые поджариванием разрезанных на ломтики анисовых батонов, являются в основном диетическим продуктом питания. Особых узаконений, определяющих их хим. состав и способ. произ-ва, не имеется. Анализ сухарей 24 предприятий дал следующие результаты: влажность 6,79—10,66%, жиры по эфир. вытяжке 4,65—7,58% на абс. сухое в-во, коэфф. преломления жиров при 40° 56,3—60,3; лецитинфосфорной к-ты 0,144—0,206% на абс. сухое в-во; наличие искусств. красителей в 5 образцах из 24. На основании рецептур в спец. руководствах по хлебопекарному и кондитерскому произ-ву и результатов проведенных анализов можно установить следующий состав и требования к анисовым сухарям: 8 яиц (средний вес 45 *г*) на 1 *кг* муки-сахара, что соответствует содержанию минимум 4,4% жира и минимум 0,106% лецитина-P_2O_5 на абс. сухое в-во изделий; добавка сала, растительного лецитина и искусств. красителей не производится. Г. К.

56639. О производстве консервированного хлеба в банках. Лиг (In-can baking perfected. League D. N.), Food Engng, 1953, 25, № 5, 86—87, 151—153 (англ.)

Подробное описание технологии произ-ва хлебных консервов в герметически укупоренных жестяных банках. А. Е.

56640. О борьбе с плесенями хлеба, в частности с меловой плесенью. Лампрехт (Zur Frage der Bekämpfung des Brotschimmels insbesondere der Kreideschimmels. Lamprecht Frank), Brot und Gebäck, 1955, 9, № 2, 26—30 (нем.)

Проведены опыты с ржаным хлебом из обойной муки (вес буханки 1100 *г*, выход теста 171,5, длительность выпечки 50 мин.) по испытанию различных консервирующих в-в для предупреждения плесневения. Опытные партии хлеба с добавлением различных кол-в консерванта заражали чистой культурой меловой плесени (*Triehosporon variabile*) и выдерживали в термостате при 30—32°. Как показало исследование, плесневение хлеба происходило не только от искусств. заражения, но и от зародышей плесени из воздуха. В результате опытов установлено, что муравьиная к-та в кол-ве 0,1% (в расчете на муку) не оказывает заметного действия на развитие плесени. То же относится и к формиату кальция. Бензойная к-та, бензоат натрия, параоксибензойнокислый эфир, гексаметилентетрамин и уксусная к-та или не действуют против меловой плесени, или действуют в таких конц-иях, которые недопустимы. Пропионат кальция сильно подавляет развитие меловой плесени только в кол-ве 2% к весу муки, зато в конц-ии 0,5% он является наиболее действующим средством против обычных видов плесеней, поражающих хлеб; 0,2% сорбиновой к-ты или эквивалентное кол-во ее натриевой соли действуют специфически против меловой плесени и менее заметно против других видов. Предложено для борьбы с плес-

невением хлеба использовать смеси пропионата и сорбината натрия. А. Е.

56641. **К вопросу о стандартной методике лабораторного исследования хлеба. Ромыш Л. Ф., Годес Г. Я.,** Вопр. питания, 1955, 14, № 4, 38

О недостатках стандартных методов определения влажности и пористости в хлебе. А. Е.

56642. **Определение содержания яиц в яичных мучных изделиях. Сообщение II. Определение содержания яиц в яичных мучных изделиях по содержанию лецитинфосфорной к-ты и холина. Хадорн, Юнгкунц** (Beitrag zur Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren. II. Mitteilung. Sind Lecithinphosphorsäure und Cholin zur Ermittlung des Eigehaltes von Eierteigwaren geeignet? Hadorn H., Jungkunz R.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg.; 1953, 44, № 1, 1—13 (нем., рез. франц.)

Исследования показали, что снижение содержания лецитина, наблюдаемое в процессе хранения яичных макаронных изделий, может быть восполнено соответствующей обработкой этих изделий (увлажнением или набуханием в 70%-ном спирте). Установлено, что увеличение содержания лецитина происходит в первую очередь за счет зерновых фосфатидов. Пшеничная мука и крупа содержат значительно больше фосфатидов, чем это до сих пор указывалось литературными данными. Основная масса фосфатидов становится спирторастворимой только после предварительного набухания анализируемого продукта. Способ определения содержания яиц по содержанию холина дает еще менее достоверные результаты. Б. З.

56643. **Определение влаги в клейковине и подслащенных пищевых продуктах. Фецер, Керст** (The determination of moisture in gluten and sweetened feeds. Fetzer W. R., Kirst L. C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 1, 130—140 (англ.)

Обычные методы определения влажности не различают продукты, чувствительные к теплу, и теплоустойчивые. Исследования показали, что метод дистилляции бензином для определения влажности является наиболее точным для пищевых продуктов, чувствительных к теплу. Предлагаются следующие методы определения влаги для различных пищевых продуктов: а) кукурузная мука необезжиренная, клейковинная мука — дистилляция толуолом при 111° минимум 5 час. или воздушная сушка 2 часа при 135°, или вакуумная сушка 20 час. при 110°; б) соевая мука — дистилляция минимум 10 час. толуолом при 111° или воздушная сушка 2 часа при 135°, или вакуумная сушка 20 час. при 100°, или воздушная сушка 20 час. при 115°; в) клейковинный и подслащенный черной мелассой продукты — дистилляция бензином при 81° миним. 30 час. или распылительно-фильтровальная вакуумная сушка 20 час. при 70°, или вакуумная сушка 20 час. при 80°, или воздушная сушка точно 30 мин. при 115°. Л. Т.

56644. **Воздушно-сбивные и безейные массы. Хензель** (Schaum-und Baisermassen. Hensel H.), Bäcker und Konditor, 1954, 8, № 7, 20 (нем.)

Описан состав, способ приготовления и применения воздушно-сбивных и безейных масс при изготовлении пирожных и тортов. Эти массы выпекаются при низких т-рах из густо сбитых свежих белков с сахаром. Спец. сорта, кроме того, содержат орехи, миндаль и другие вкусовые добавки. Безе фигурной формы заполняются сбитыми сливками, кремом, какао и другими продуктами и применяются для отделки фруктовых тортов. Приведены рисунки форм для изготовления фигурных безе. Л. Л.

56645. **Первичная обработка и упаковка плодов и овощей в тару из пластмасс. Манджини** (Contenitori primari e imballaggio in materia plastica a perdere per agrumi e prodotti agrumari. Mangini Luigi), Imballaggio, 1954, 5, № 21, 14—18 (итал.)

56646. **Сравнительная оценка влияния пленок из некоторых пластических материалов на снижение потери влаги при хранении яблок. Карлоне** (Prove comparative sull'efficienza di alcune materie plastiche nel ridurre la perdita in peso durante la conservazione delle mele. Carlone Raffaele), Ann. sperim. agrar., 1954, 8, № 3, 773—780 (итал.; рез. англ.)

56647. **Влияние условий транспортирования и продажи на качество апельсинов из Флориды. Хардинг** (Effects of simulated transit and marketing periods on quality of Florida oranges. Harding Pail L.), Food Technol., 1954, 8, № 7, 311—312 (англ.)

Показано, что в течение 3—7 дней за время перевозки и пребывания в торговой сети поступивших со склада апельсинов значительных изменений в хим. составе плодов не наблюдается. Содержание аскорбиновой к-ты и сухих в-в не меняется, несколько понижается общая кислотность. В указанный период плоды находились при 10—21°. Т. С.

56648. **Применение аэродинамической трубы для изучения скорости охлаждения упакованных плодов. Уэббер** (A wind tunnel for testing fruit packs. Webber Ronald), Grower, 1955, 44, № 15, 806—807 (англ.)

Сообщение о тематике работ Промышленной научно-исследовательской пищевой лаборатории в Диттоне. Изучаются: оптимальные условия длительного газового хранения семячковых плодов; хранение сочных скоропортящихся плодов и овощей; влияние условий выращивания на стойкость плодов при последующем хранении; подавление прорастаемости картофеля некоторыми летучими в-вами, разработка плодохранилищ новой конструкции. Для изучения скорости предварительного охлаждения плодов и овощей в различной упаковке сконструирована спец. аэродинамич. труба, которая служит для одновременного изучения процесса охлаждения воздуха змеевиками и условий образования шубы на змеевиках. Т. С.

56649. **Сушка винограда. Пенман, Олдем** (Drying of vine fruits. Penman F., Oldham F. S.), J. Dept. Agric., Victoria, 1954, 52, № 2, 57—60, 61—67; J. Dept Agric. S. Australia, 1954, 57, № 6, 223—233, 248; Food Manufacture, 1954, 29, № 8, 309—313 (англ.)

Описание применяемых в Австралии методов сушки винограда. На сушку идут сорта винограда: султана, коринка, мускаты. В зависимости от сорта виноград перед сушкой подвергают одному из трех способов обработки: 1.Холодная обработка — виноград погружают в сетчатых корзинах в чан, содержащий 2,5%-ный р-р K_2CO_3. Щелочность рабочего р-ра поддерживается на постоянном уровне периодич. добавлением KOH; в качестве индикатора пользуются тимолфталеиновой бумажкой. Продолжительность обработки винограда ~ 30 сек. Сушат виноград на сетках, натянутых в несколько ярусов. При неблагоприятных погодных условиях сушки рекомендуется опрыскивание винограда на сетках 5%-ным р-ром K_2CO_3 с добавлением 0,8% арахидного или хлопкового масла, что ускоряет процесс сушки, но вызывает потемнение продукта; 2. Обработка смешанного типа — виноград погружают на 1—2 часа в р-р, содержащий 0,44% K_2CO_3; 0,3% NaOH; 0,35% масла; т-ра р-ра 82°. При неблагоприятных погодных условиях виноград опрыскивают р-ром, содержащим 2,4% KOH; 2% Na_2SO_3; 0,5% масла. 3. Обработка сульфатом — виноград погружают на 1—2 час. в р-р, содержащий 2% Na_2SO_3;

0,35% масла; 0,4% KOH. Т-ра р-ра 85—87°. Дано описание оборудования, применяемого при солнечной сушке винограда. Для получения сушеного винограда высших сортов рекомендуется вести сушку в сушилках. Г. Н.

56650. **Производство консервированных фруктово-ягодных начинок для пирогов.** Строн, Аткинсон, Мойлс, Китсон, Бриттон (Preparation of canned fruit pie fillings. Strachan C. C., Atkinson F. E., Moyls A. W., Kitson J. A., Britton Dorothy), Canad. Food Inds, 1954, 25, № 11, 16—17, 19, 21, 23 (англ.)

Описание технологии произ-ва фруктово-ягодных начинок улучшенного качества, содержащих 70—80% плодовой мякоти и 20—30% сахара. Т. С.

56651. **Изменение структуры кожицы консервированного итальянского чернослива.** Ньюберт, Картер (Modification of skin texture of canned Italian prunes. Neubert A. M., Carter G. H.), Food Technol., 1954, 8, № 11, 518—522 (англ.)

Изучалось влияние Na-гексаметафосфата (**I**), тринатрийэтилендиаминтетраацетата (**II**), $CaCl_2$ (**III**) и $MgCl_2$ (**IV**), добавляемых в сироп, на структуру кожицы и качество консервированного итальянского чернослива. Установлено, что **I** оказывает смягчающее действие на кожицу пропорционально добавленному кол-ву, проявляющееся вскоре после консервирования. Содержание **I** в сиропе в кол-ве 0,2—1% не оказывает влияния на внешний вид, цвет и вкус консервированных фруктов. **III** в кол-ве < 4 *мг/кг* вызывает заметную жесткость кожицы; его действие также пропорционально добавленному кол-ву. Присутствие **II** и **IV** в сиропе не оказывает влияния на структуру кожицы. В. Г.

56652. **Применение хроматографии для определения видов и сортов фруктов в компотах.** Залевский (Próba ustalania odmian i gatunków owoców w kompotach za pomocą chromatografii. Zalewski W.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 8, 330—334 (польск.)

Проведено хроматографирование красящих в-в нескольких сортов слив, клубники и черешен, в том числе содержащихся в компотах. Хроматографированию подвергли спиртовые экстракты, абсорбент Al_2O_3. Установлено, что хроматограммы различных видов фруктов и сортов различны. Хроматограммы компотов отличаются от хроматограмм исходных фруктов. Идентифицированы некоторые классы красящих в-в. Предлагается путем сравнения хроматограмм красящих в-в фруктовых консервов с типовыми образцами определять вид и сорт исходных фруктов. Я. Ш.

56653. **Замораживание плодов и овощей в домашних условиях.** Штолль, Граф (Das Konservieren von Obst und Gemüse im Haushalt durch Gefrieren. Stoll K., Graf T.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1954, 63, № 14, 289—295 (нем.)

Даны общие указания по способам подготовки отдельных видов плодов и овощей к замораживанию в мелкой расфасовке. Плоды и ягоды рекомендуется замораживать в сахарном сиропе или с добавлением кристаллич. сахара. Начало см. РЖХим, 1956, 31132. Л. Б.

56654. **Химическое исследование ненормального вкуса в замороженных сырых овощах.** Ли, Вагенкнехт, Хенинг (A chemical study of the progressive development of off-flavor in frozen raw vegetables. Lee Frank A., Wagenknecht A. C., Hening J. C.), Food Res., 1955, 20, № 3, 289—297 (англ.)

Исследованием изменений вкусовых качеств и жиров (кислотные и перекисные числа) зеленого горошка, фасоли и сладкой кукурузы, замороженных без бланшировки и хранившихся при —17,8°, установлено развитие в них неприятного привкуса, в первые две — четыре недели хранения. Анализ жира, экстрагированного из указанных овощей, показал определенное увеличение кислотных чисел, особенно значительно в первую неделю хранения. Р-ция на наличие перекисей дала положительный результат для зеленого горошка через 3 недели, для фасоли через 1 месяц и для кукурузы через 2 месяца хранения. И. Г.

56655. **Влияние предварительных методов обработки на качество замороженной черники.** Бедфорд, Роберсон (Effect of pretreatments on the quality of frozen blueberries. Bedford C. L., Robertson W. F.), Quick frozen foods, 1954, 17, № 1, 53, 132, 134 (англ.)

Показано, что из всех методов предварительной обработки черники (бланширование паром или в воде, накалывание ягод, надрезание кожицы) последний метод дает наиболее положительные результаты. Замораживать чернику рекомендуется в 50%-ном сахарном сиропе (5 ч. ягод, 2 ч. сиропа) при —23°, хранить при—18°. Т. С.

56656. **Применение сухой кукурузной патоки при производстве замороженных плодов.** Гилберт (Better frozen fruits with new corn syrup solids. Gilbert Phillip E.), Food Engng, 1954, 26, № 8, 125, 127, 167 (англ.)

Сообщение об опытах по применению разработанного American Maize-Products Co. нового продукта «фродекса», представляющего собой гранулированную сухую кукурузную патоку. Земляника в банках, засыпанная перед замораживанием слоем «фродекса», при соотношении ягод и «фродекса» 27 : 3, имела лучшее качество, чем обработанная сахаром при соотношении 4 : 1. При обработке «фродексом» на поверхности продукта образуется вязкий изолирующий слой, предотвращающий окисление. Хорошие результаты получены при обработке тем же кол-вом «фродекса» персиков и абрикосов перед замораживанием. Г. Н.

56657. **Технология производства фруктовых соков.** Буффа (Tecnologia della produzione industriale dei succhi di frutta naturali. Buffa Aldo), Ind. conserve, 1955, 30, № 4, 254—261 (итал., рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрено произ-во фруктового сока, микробиологич. и хим. контроль в процессе произ-ва и готовой продукции. Приведены схема произ-ва, расположение оборудования и схематич. план предприятия. Разобраны экономич. вопросы произ-ва. А. М.

56658. **Осветление фруктовых соков полимерными основаниями.** Дейель, Зольмс, Денцлер (Klärung von Fruchtsäften mit polymeren Basen. Deuel H., Solms J., Denzler A.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, 45, № 2, 73—84 (нем.)

Сообщено об опытах осветления плодоягодных соков полимерными основаниями типа полиэтиленимида, осаждающими дубильные в-ва и мелкие взвешенные частицы. Полиэтиленимид, в зависимости от вида сока, добавляется в кол-ве 0,019—0,49% образует крупный хлопьевидный легко фильтрующийся осадок. О. Ц.

56659. **Плодовые соки с добавлением лимонной и аскорбиновой кислот.** Бенк («Fruchtmarksäfte» mit Zusatz von Zitronen- und Askorbinsäure. Benk E.), Flüssiges Obst, 1955, 22, № 7, 6 (нем.)

Обсуждается возможность признания натуральными плодовыми соками выпущенные в последнее время во многих странах неосветленные плодовые соки с добавлением 5—10% сахара, лимонной и аскорбиновой к-т (из слив, персиков, абрикосов, вишен). Эти плодовые соки могут называться фруктовыми напитками. Н. Т.

56660. **Выращивание цитрусовых плодов во Флориде для производства замороженных концентратов. Сайтс, Кемп** (Producing Florida citrus for frozen concentrate. Sites John W., Camp A. F.), Food Technol., 1955, **9**, № 7, 361—365 (англ.)
Отмечается, что более 50% цитрусовых плодов перерабатывается на концентраты. Рассматриваются факторы, влияющие на урожайность и качество плодов: искусств. орошение, удобрение, применение инсектофунгисидов и проч. Т. С.

56661. **О применении соковых концентратов в соковом производстве. Вейднер** (Zum Dicksaftproblem in der Süssmostherstellung. Weidner Ingeborg), Industr. Obst-und Gemüseverwert., 1956, **41**, № 1, 3—5 (нем.)
Рассмотрены преимущества и возможности применения натуральных концентратов яблочных соков в соковом произ-ве, добавление которых к обычному яблочному соку допускается и не считается фальсификацией. Н. Т.

56662. **Консервирование плодовых полуфабрикатов бензойным препаратом Т. Андерс** (Zur Konservierung von Obst-Erzeugnissen mit Benzoepräparat T. Anders Heinz), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 1, 12 (нем.)
Для консервирования плодовых соков, пюре, жидкого пектина и др. применяют бензойный препарат Т, добавляемый в кол-ве 0,17%; конц. теплый водн. р-р бензойного препарата Т перемешивают с консервируемым продуктом при т-ре ⩽50—60°. Н. Т.

56663. **Приготовление и хранение концентратов из скоропортящегося плодоягодного сырья. Поллард, Кизер, Тимберлейк** (Preparation and storage of soft fruit concentrates. Pollard A., Kieser Margaret E., Timberlake C. F.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 9, 355—358, 360 (англ.)
Описание способа получения концентратов из черной смородины, земляники, малины. Ягоды предварительно обрабатывали пектолитич. ферментом, полученный сок фильтровали и сгущали двумя методами: 1) выпариванием при 40—45° в лабор. пленочном выпарителе; 2) замораживанием с последующим отделением концентрата ото льда фильтрованием под разряжением. Полученные концентраты с уд. весом 1,155—1,244 хранили при —23°; образцы, доведенные добавлением сахара до уд. веса 1,325, хранились при —23° и при 0—2°. Проводили анализы свежеприготовленных концентратов и после 7 месяцев хранения. Показано, что низкая т-ра получения сока улучшает цвет и аромат черносмородиновых концентратов. Метод сгущения мало влияет на сохранение витамина С, но цвет концентратов, полученных вымораживанием, сохраняется лучше. После 7-месячного хранения концентратов при —23° потери аскорбиновой к-ты незначительны; при 0° потери составляли ∼ 40% в зависимости от вида концентрата. Хуже всего сохранялся витамин С в малиновых концентратах, лучше всего — в черносмородиновых. Семимесячное хранение при 0° почти полностью разрушает антоцианин в концентратах земляники и черной смородины, малиновые концентраты более устойчивы. При хранении при —23° изменение цвета и аромата незначительны. Опыты подтвердили, что хранение при низких т-рах вызывает миним. хим. изменения и задерживает микробиологич. порчу. При 0° хим. изменения значительны. Хранение при промежуточных т-рах возможно с добавлением сернистого ангидрида. Е. К.

56664. **Быстрый объективный метод определения цвета клубники. Хувер, Деннисон** (A rapid objective method for the evaluation of color in strawberries. Hoover Maurice W., Dennison R. A.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., **65**, Ithaca, N. Y., 1955, 195—198 (англ.)

56665. **Зависимость между показанием рефрактометра и осмотическим давлением клеточного сока груш. Николайсен-Скупин** (Die Beziehungen zwischen dem Refraktometerwert und dem osmotischen Wert bei Birnen. Nicolaisen-Scupin L.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 5, 117—118 (нем.)
Установлено, что между показанием рефрактометра и осмотич. давлением клеточного сока плодов, определяемого криоскопич. методом, существует прямая зависимость. Приведена соответствующая таблица пересчета для грушевого сока. Зависимости между показанием рефрактометра и кислотностью сока не обнаружена. Н. Т.

56666. **Санитарный контроль при переработке фруктов. Иоханидес** (Sanitacija u voćnoj industriji. Johanides Vera), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 1, 19—22 (хорв.)

56667. **К вопросу снегования картофеля. Львова Н. М.**, Сб. науч. работ Ленингр. ин-та сов. торговли, 1955, № 9, 52—56
Исследованы процессы, происходящие при прогревании при 16—18° снегованного картофеля, хранившегося в течение 2—3 месяцев в буртах при т-ре около 0°. Показано, что картофель, взятый из периферийных и центральных слоев бурта, неоднороден по хим. составу и по степени поражаемости физиологич. и фитопатологич. заболеваниями. В клубнях из периферийных слоев естественная убыль больше, содержание сахара в 1,5 раза выше, а витамина С несколько ниже, чем в клубнях из центральных слоев. Продолжительность добавочного теплового хранения при 16—18°, необходимого для обессахаривания снегованного картофеля (условно 2%), установлена для картофеля из центральных слоев ∼ 7 суток, из наружных слоев 11—12 суток. Т. С.

56668. **Изучение влияния более высокой насыпи при холодном хранении столового картофеля. Николайзен-Скупин, Николайзен** (Versuche zur Feststellung des Einflusses hoher Schüttung bei der Kaltlagerung von Speisekartoffeln. Nicolaisen—Scupin L., Nicolaisen N.), Kältetechnik, 1954, **6**, № 11, 311—315 (нем.)

56669. **Сравнение методов дегустационной оценки картофеля для определения его мучнистости. Блисс, Гринвуд, Мак-Кенрик** (A comparison of scoring methods for taste tests with mealiness of potatoes. Bliss C. I., Greenwood Mary L., McKenrick Margaret Harvey), Food Technol., 1953, **7**, № 12, 491—495 (англ.)

56670. **Бланширование овощей, как фактор улучшения качества. Хёльшер** (Das Blanchieren der Gemüse als Faktor zur Qualitätsverbesserung. Hölscher H.), Lebensmittelindustrie, 1955, **2**, № 8, 199 (нем.)

56671. **Роль бланширования при переработке овощей. Шульц** (Uloga blanširanja kod prerada povrća. Šulc Velimir), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 6, 193—195 (хорв.)

56672. **Вопросы сушки капусты. Гудинг** (Problems of cabbage dehydration. Gooding E. G. B), Food Manufacture, 1955, **30**, № 8, 311—316 (англ.)
Рассматривается влияние качества сырья, условий бланширования, сушки и содержания влаги и SO_2 в сушеной капусте на ее качество и стойкость при хранении. Показано, что при бланшировании в воде потери составляют 15%, а при бланшировании паром 3—5%. Сульфитирование при бланшировании паром производят опрыскиванием р-ром Na_2SO_3, что улучшает

окраску продукта. При сушке увеличение толщины слоя > 5,6 *кг/м²* вызывает потемнение продукта. На холоду или при умеренной т-ре герметически упакованная в атмосфере N_2 сушеная капуста хорошо сохраняется в течение 2 лет и более. При 38° продукт с влажностью 7% портится через 2—3 месяца, при 5% выдерживает хранение 5–6 месяцев, при 3%— свыше 10—12 месяцев. При 3—5% влаги разница в содержании SO_2 1500—3000 γ/г не влияет на сохранность продукта. При содержании SO_2 <15000 γ/г срок возможного хранения понижается. Продукт с низким содержанием влаги при 38° медленно теряет SO_2. Для уменьшения объема продукт брикетируют при влажности 8% и досушивают брикеты в токе горячего воздуха. Установлена возможность брикетирования при влажности 4% многих сортов капусты, достаточно эластичных при 60—65°. Г. Н.

56673. **Влияние присутствия следов тяжелых металлов на потемнение детских консервов, выпущенных в стеклотаре. Ливингстон, Солстад, Вайлс, Эсселен** (The role of trace metal contamination in the discoloration of glass packed baby foods. Livingston G.E., Solstad Mary Ann, Vilece R.J., Esselen W.B.), Food Technol., 1954, 8, № 7, 313—316 (англ.)

Опыты, поставленные с овощными и фруктовыми пюре, искусственно загрязненными солями Fe, Al, Cu K в кол-ве 0,0001—0,0002%, показали, что Fe и Cu в слабой степени способствуют потемнению пюре. Интенсивность потемнения зависит от технологии произ-ва и режима хранения консервов. Показано, что во время стерилизации консервов в стеклотаре просачивания воды в банку из автоклава не происходит. Т. С.

56674. **О порче консервированного зеленого перца. Прост, Ваш ш** (Mikróbás romlás ecetes zöldpaprikán. Proszt Gizella, Vass Károly), Élelm. ipar., 1955, 9, № 4, 124—126 (венг.)

Описано поражение соленого перца (р-р содержал 1,6% CH_3COOH и 4% NaCl) неизвестным видом микробов. Г. Ю.

56675. **Фальсификация морковных консервов. Неринг** (Verfälschte bzw. nachgemachte Karottenkonserven. Nehring Eduard), Dtsch. Lebensmittel-Rundschau, 1955, 51, № 6, 162—163 (нем.)

Для изготовления консервов по технич. условиям предусмотрены следующие сорта моркови: молодая, каротель, мелкая (120 шт. и 60 шт в банке емк. 1 *кг*) и крупная—(30 шт. в банке) и резаная кубиками или полосками нантская морковь. Каротель (парижская) по качеству выше нантской. Фальсификация состоит в том, что некрупная нантская морковь подделывается под каротель (обрезается машинами и затем шлифуется). Отличается от первой по отсутствию углубления межд корнем и головкой. Гистологич. отличие — у каротели на продольном срезе сердцевина конусообразная. у нантской моркови —цилиндрическая. Н. Т. С.

56676. **Образец комбинированного предприятия. Даниэлсон, Валентай** (Pattern for processing in multi-item operation. Danielson Glenn, Valentine James), Food Engng, 1955, 27, № 1, 85—92 (англ.)

Краткое описание технологии произ-ва и оборудования высокомеханизированного пищевого комбината, выпускающего 47 видов различных продуктов на 5 основных линиях: сиропной, майонезной, консервной, маринадной и линии для произ-ва жареного картофеля ломтиками. З-д расположен в одноэтажных зданиях, упаковочная линия имеет подковообразную форму; маслохранилище находится под полом, баки с сиропом и патокой над уровнем пола. Погрузочно-разгрузочные и складские работы осуществляются автопогрузчиками и штабелеукладчиками. Производственный процесс управляется и контролируется на расстоянии авторегуляторами. Т. С.

56677. **Новейшие достижения в производстве питьевого молока. Беднарчик** (Najnowsze osiągnięcia w produkcji mleka spożywczego. Bednarczyk Władysław), Przegl. mleczarski, 1955, 3, № 10, 16—17 (польск.)

Описаны применение ультразвука для стерилизации и гомогенизации молока, стерилизация с помощью радиоактивных изотопов, удаление микроорганизмов центрифугированием, охлаждение и хранение молока. Я. Ш.

56678. **Современное состояние вопроса о витаминизации питьевого молока. Водзак** (Über den gegenwärtigen Stand der Frage der Vitaminierung von Trinkmilch. Wodsak W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1954, 56, № 12, 1003—1006 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются различные способы витаминизации молока. Отмечается, что наряду с облучением, все большее значение в настоящее время приобретает добавление к молоку конц. р-ров витамина D. В. Г.

56679. **О цвете молочных продуктов. Кини** (Color in dairy products. Keeney Mark), ASTM Bull., 1954, № 202, 70—71 (англ.)

Изложены причины, обусловливающие цвет молока, его жира и плазмы, а также изменений при пастеризации, стерилизации и гомогенизации. Приведены данные разных авторов по изменению цвета молока при р-ции побурения. Указаны трудности разработки, объективного метода определения цвета молочных продуктов в связи со сложностью причин, вызывающих его изменения. А. Г.

56680. **Сепарирование молока в холодном виде. Туркевич** (Wirowanie mleka na zimno. Turkiewicz Stanisław), Przegl. mleczarski, 1955, 3, № 12, 8—10 (польск.)

Сепарирование молока в холодном виде дает экономию топлива и упрощает процесс. Результаты ряда эксперим. данных показывают, что новый метод в большинстве случаев дает такое же разделение, как и при сепарации нагретого молока. Недостатком нового метода является значительное снижение производительности сепараторов (до 50%). Я. Ш.

56681. **О двух способах термической обработки молока — обычной и мгновенной пастеризации. Тентони** (Alcuni genni informativi su due diverse tecniche di risanamento del latte. La pastorizzazione e la uperizzazione. Tentoni Raffaele), Latte, 1954, 28, № 8, 462—464 (итал.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. П.

56682. **Новые методы хранения молока. Тентони** (I nuovi metodi di bonifica del latte alimentare. Tentoni Raffaele), Latte, 1954, 28, № 12, 697—706 (итал.)

Обзор. Библ. 70 назв. А. М.

56683. **Перемешивание молока воздухом в танках для хранения.**— (Air agitation of milk storage tanks.—), J. Soc. Dairy Technol., 1954, 7, № 4, 208—209 (англ.)

56684. **Химический состав и технологические свойства козьего молока. Ассафрей И.**, Сб. студ. науч.-исслед. работ Моск. с-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1956, № 6, 188—193

Изучался хим. состав козьего молока (КМ) в течение лактационного периода и разрабатывалась технологич. схема приготовления сыра из козьего молока. Установлено, что КМ содержит большее кол-во жира, белков и сухих в-в по сравнению с коровьим. КМ можно рекомендовать для варки сыра по следующей схеме: пастеризация молока 30 мин. до 85°; введение 10 *мл* 40%-ного р-ра $CaCl_2$ на 100 *г* молока и 0,5% молочно-

кислой закваски; введение сычуга по расчетной ф-ле; второе подогревание до 54—56°; прессование под давл. 55—100 *кг/кг* сыра; посолка в рассоле 66 час. при 10°; созревание 30 дней при 10—12°, затем 50—60 дней при 13—15° и относительной влажности воздуха 92—95%. Сыр имел приятный вкус и получил высокую балльную оценку. В. Г.

56685. О достоверности и точности органолептической оценки качества молочных продуктов. Хмелев (O wiarogodności i dokładności oceny ortanoleptycznej. Chmielew A.), Przegl. mleczarski, 1954, 2, № 2, 17—18 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 26447.

56686. Новый метод определения молочного жира. Хаустон (A new method of butterfat testing. Houston J.), J. Soc. Dairy Technol., 1955, 8, № 1, 47—51 (англ.)

Дан критич. обзор существующих методов определения жира в молоке в производственных условиях. Рассмотрены метод Гербера, бескислотные методы, методы, основанные на применении детергентов, и описан новый бутирометрич. метод с применением реактива следующего состава (в *мл*): амиловый спирт 10; метиловый спирт 150; 30%-ный р-р едкого натра 130; насыщ. р-р NaCl 125; 10%-ный р-р типоля XL (детергент) 25; и вода 100. В бутирометр отмеряют 10 *мл* реактива и 11 *мл* молока, закрывают пробкой и после энергичного встряхивания погружают в водяную баню с т-рой 68—70°. В течение первых 5 мин. трижды энергично встряхивают. Отсчет делают через 20 мин. и проверяют еще через 5 мин. Для быстрого определения центрифугируют после 7 мин. выдержки в водяной бане. Определение жира в сливках производят в сливочных бутирометрах с центрифугированием после 10 мин. выдержки в водяной бане. Для удобства отсчета к 5 *г* сливок и 10 *мл* реактива следует добавлять 7—8 *мл* воды. В. Н.

56687. Сравнительная оценка двух методов определения процента жира в коровьем молоке. Ляссота, Келяновский, Табишевская (Porównanie dwóch metod oznaczania procentu duszczu w mleku krowim. Lassota L., Kielanowski J., Tabiszewska I.), Roczn. nauk rolniczych, 1954, B69, № 1, 79—89 (польск.; рез. русс., англ.)

Метод «Бурат», разработанный Садоковой (в качестве р-рителя казеина применяется р-р буры с добавлением этилового и амилового спиртов), сравнен с методом Гербера. Установлено, что метод «Бурат» дает завышенные данные; разница для 684 параллельных анализов составляла 0,18% жира. Статистич. исчисления показали, что относительная точность методов одинакова, коэфф. корреляции результатов, полученных этими методами, был + 0,846. А. П.

56688. Сравнение метода Шейна для определения жира в молоке с методом Бебкока. Каннинен, Лоренс (A comparison of the Schain butterfat test with the Babcock method. Kanninen William H., Lawrence Harry), Irish. Agric. and Creamery Rev., 1953, 18, № 237, 11—15 (англ.)

Изложена история разработки методов определения содержания жира в молоке. Описана организация работы по сравнительной оценке методов Шейна и Бебкока с использованием в качестве стандартных методов Розе — Готлиба или Можонье. Приведена краткая инструкция для определения жира в негомогенизированном молоке методами Шейна и Бебкока. Г. Н.

56689. Теоретические основы и правильное выражение формулы Флейшмана. Пьен (Les bases théoriques et l'expression correcte de la formule de Fleischmann. Pien Jean), Lait, 1953, 33, № 325—326, 241—252 (франц.)

Приведены уд. веса жира и сухих обезжиренных в-в. Даны исправленные ф-лы Флейшмана для вычисления сухих в-в в 1 *л* и 1 *кг* молока при 15 и 20°; вычисленные результаты приближаются к полученным высушиванием при 50° в вакууме над серной к-той. Начало см. РЖХим, 1954, 19273. Н. Б.

56690. Отгонка с водяным паром посторонних летучих примесей из молока. I. Анализ процесса отгонки в вакреаторе. II. Противоточная отгонка с использованием оборудования вакреатора. Скотт (The steam stripping of taints from liquids. I. An analysis of processing methods with particular reference to the vacreator II. Counterflow stripping with particular reference to possible use of vacreator equipment. Scott J. K.), J. Dairy Res., 1954, 21, № 3, 354—369; 370—382 (англ.)

I. Дан теоретич. анализ процесса работы вакреатора для пастеризации молока и сливок и отгонки летучих в-в кормового и другого происхождения, придающих молоку и сливкам посторонние запахи, снижающие качество вырабатываемого масла. На основании анализа баланса и характеристик равновесия летучих в-в предложены ф-лы и графич. методы расчета степени отгонки при использовании одно-, двух- и трехкорпусных вакреаторов. Предложенные методы применимы к расчету отгонки различных летучих в-в, но особое внимание уделено отгонке диацетила и ацетоина. Установлено, что эффективность отгонки при многократном контакте с паром выше, чем при однократном, однако повышение эффективности при увеличении числа ступеней постепенно понижается.

II. Приведен теоретич. анализ процесса противоточной отгонки летучих примесей из молока и сливок, установлена высокая эффективность многоступенчатой отгонки при противотоке, подтвержденная экспериментами с диацетилом и ацетоином при отгонке в тандем — вакреаторе. Даны кривые расхода пара при различных условиях работы. Н. Б.

56691. Газоволюметрическое определение карбонатов в молоке. Баньюло (Determinazione gas-volumetrica dei carbonati del latte. Bagnulo Renato), Latte, 1954, 28, № 7, 401—402 (итал.)

Метод основан на разложении карбонатов 20%-ным р-ром винной к-ты и измерении объема воздуха, вытесненного CO_2, в микроурометре Делль' Айра, применяемом в клинич. анализе. Б. А.

56692. Изучение пропионовокислых бактерий. Часть 1. Выделение пропионовокислых бактерий из коровьего молока. Итикава (プロピオン酸菌の醱酵化的學研究・第1報. 細菌の分離とその分類・市川吉夫）日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 3, 241—245 (япон.; рез. англ.)

56693. Роль пировиноградной кислоты в образовании аромата при молочно-кислом брожении. Паткуль Г. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, 7, 25—28

Изучались способности различных молочнокислых культур к накоплению пировиноградной к-ты и влияние ее конц-ии на вкусовые свойства продуктов молочнокислого брожения. Найдены комбинации культур, дающие наибольшее содержание пировиноградной к-ты, установлено, что высокое содержание последней в заквасках способствует получению высоких вкусовых качеств продукта. Г. П.

56694. Сушка молочнокислых продуктов вымораживанием. Николич (Gefriertrockung von Sauermilch. Mikolic Nicola), Milchwissenschaft, 1954, 9, №, 11, 358—361 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Сухой йогурт, полученный методом вымораживания, при восстановлении после трехмесячного хранения имел вкус и аромат нормального свежего йогурта и содержал присущую ему микрофлору. Рекомендуется организация произ-ва молочнокислых продуктов в сухом виде методом вымораживания. Дана схема произ-ва и таблица состава сухих молочнокислых продуктов. Н. Б.

56695. **Пути улучшения качества мороженого.** Тылкин В. Б., Науч. зап. Харьковск ин-та сов. торговли, 1954, № 4, 173—185

Приведены данные о влиянии состава смеси, процесса произ-ва, условий транспортирования и реализации на качество мороженого. Г. П.

56696. **Определение содержания жира в мороженом.** Суяк (Oznaczanie zawartości tłuszczu w lodach. Sujak S t.), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 10, 17—18 (польск.)

При определении жира в мороженом с помощью бутирометров Кёлера и Гербера получают результаты, заниженные на ∽ 10%. Причиной ошибки является разница между уд. весом сметаны и молока (1,032—1,015), для которых калиброваны указанные бутирометры, и уд. весом мороженого (1,069—1,087). Для получения правильных результатов необходимо учитывать разницу в уд. весе и увеличить навеску до 11 *г*. Приведена пропись видоизмененной методики Полученные результаты определений согласуются с расчетными. Я. Ш.

56697. **Кристаллизация лактозы.** Чанн (Lactose crystallization. Chunn D. C.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, **34**, № 5, 32—34 (англ.)

Рассмотрены физ.-хим. свойства лактозы и особенности ее кристаллизации из р-ров Основными факторами, влияющими на кристаллизацию лактозы, являются конц-ия, растворимость, т-ра. В р-ре сахарозы, близком к насыщению, растворимость лактозы примерно вдвое меньше, чем в чистой воде. Для предотвращения кристаллизации ее из р-ра (напр., при произ-ве мороженого) необходимо поддерживать достаточно высокое отношение р-рителя и лактозы при данной т-ре. Повышение вязкости при снижении т-ры затрудняет диффузию и уменьшает скорость образования кристаллов. Даны некоторые практич. выводы для произ-ва мороженого. В. С.

56698. **Влияние температуры и содержания влаги на качество сухого цельного молока при хранении.** Радема (De invloed van temperatuur en vochtgehalte op de duurzaamheid van verstuivingspoeder uit volle melk. Radema L.), Nederl. melk-en zuiveltijdschr., 1954, 8, № 3, 125—135 (голл.; рез. англ.)

Образцы сухого цельного молока распылительной сушки с различным содержанием влаги хранили 1 год при 9, 20, 30 и 37°. Установлено, что качество сухого молока понижалось с повышением т-ры хранения. Низкое содержание влаги ускоряло появление салистого вкуса, повышенная влажность вызывала развитие неприятного привкуса клея. Перекисное число соответствовало развитию салистого вкуса. Зависимость между перекисным числом и привкусом клея не установлена. Сухое молоко с привкусом клея давало положительную р-цию с железосинеродистым калием. Свежее сухое молоко при УФ-облучении имеет желтый цвет, молоко с сильно выраженным привкусом клея — голубой цвет. А. П.

56699. **Упрощенное определение сахарозы в сгущенном молоке с сахаром.** Вуд (The determination of sucrose in sweetened condensed milk. A simplification. Wood Eric C.), Analyst, 1954, **79**, № 945, 780—781 (англ.)

Предлагается упрощенная ф-ла для вычисления содержания сахарозы в сладком сгущенном молоке, цельном и обезжиренном, при определении поляриметрич. методом (Society of Public Analysts), (Analyst, 1930, 55, 111). Вместо поправки на объем осадка жира и белков берется соответственно меньшая навеска: для цельного 37,22—37,58 *г* в зависимости от содержания жира, для обезжиренного — 38 *г*. Н. Б.

56700. **Белки молока.** Хальден (Der Eiweißgehalt der Milch. Halden W.), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 3, 31—32 (нем.)

Приводятся данные аминокислотного состава коровьего молока по Вильямсону и ежедневной потребности человека в незаменимых аминокислотах. Кол-во молока, достаточное для удовлетворения ежедневной потребности человека, для большинства аминокислот составляет 0,62 *л*. Исключением является метионин, для удовлетворения потребности в котором необходимо 1,1 *л* молока. Е. Ж.

56701. **К вопросу о технических достижениях в производстве масла.** Цивинский (Z zagadnień post,pu technicznego w produkcji masla. Cywinski Tadeusz), Przegl. mleczarski, 1954, **2**, № 11, 11—14 (польск).

Описаны важнейшие достижения в технологии маслоделия советской и датской пром-сти. Я. Ш.

56702. **Сравнительные исследования сезонных изменений иодного числа масла в Нормандии и Эльзасе.** Бежамб, Савуа (Étude comparée des variations saisonnières del'indice d'iode de'beurres, en Normandie et en Alsace. Bejambes M. Mlles Savoie S.), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 3, 501—506 (франц.)

Установлено, что масло Нормандии имеет ясно выраженный аромат в течение всего года, мягкую консистенцию вообще и жидкую в некоторые периоды весной и летом. Масло Эльзаса имеет цвет от белого (зимой) до светложелтого (летом), тонкий слабый аромат, твердую крошливую консистенцию, которая в апреле делается мажущейся. Сезонные изменения иодного числа (ИЧ) характерны и идентичны для каждого района. ИЧ для масла Нормандии выше, чем для Эльзаса, и имеет 3 максимума: апрель 44, октябрь 43, август 40; 3 минимума: февраль 37, июнь 38, октябрь 38. Масло Эльзаса имеет 1 максимум в августе — октябре 42 и 1 минимум в январе 29. Преимущественное влияние на состав жира имеет кормление. Н. Б.

56703. **Оценка «свежести» масла.** Черутти (La misura dello stato di «Fresco» del burro. Cerutti G.), Latte, 1954, **28**, № 5, 268—269 (итал.; рез. англ.)

Перекисное число свежего масла >30. Хранение при низких т-рах задерживает окислительные процессы. После 9 месяцев хранения при т-ре от —25 до —40° перекисное число масла не изменяется. А.

56704. **Изучение изменений pH при производстве сыра «Грана».** Симеоне (Ricerche sulla variazione del pH nel corso della lavorazione del formaggie Grana. Simeone Mario), Latte, 1954, **28**, № 7, 363 (итал.; рез. франц., англ.)

Приведены результаты изменений pH. М. Г.

56705. **Новое в посолке сыра.** Пейдж (Something new in cheese salt. Page John M.), Milk Prod. J., 1954, 45, № 7, 27, 28, 45, 46 (англ.)

Проведены опыты посолки сыра чеддар крупнозернистой поваренной солью (99,75—99,9% NaCl, остальное соли Ca, Mg), хорошо очищ. вакуумной, выварочной солью (99,95% NaCl и 0,05% Na_2SO_4) и поваренной солью с добавлением пропиленгликоля. Установлено, что выварочная соль может применяться с равным успехом, как и крупнозернистая. Добавление к соли пропиленгликоля способствует более полному удержанию влаги и предотвращает загрубение теста сыра. Сыр,

посоленный выварочной солью, удерживает большое кол-во молочного жира. Л. К.

56706. Исследование степени созревания сыра. Петроничи (Indagini analitiche sul grado di maturazione del formaggio. Petronici Clara), Chimica e industria, 1953, **35**, № 5, 309—311 (итал.)

Определяли триптофан и тирозин+триптофан в щел. гидролизате сыра через равные промежутки времени. Найдено, что изменения процентного содержания триптофана соответствуют изменениям процентного содержания растворимого азота, но кол-во найденного триптофана в солянокислом фильтрате меньше ожидаемого, так как часть освобождающегося из казеина триптофана разрушается. Содержание тирозина + триптофан в гидролизате повышается с увеличением процента азота неосаждаемых фосфорновольфрамовой к-той аминокислот и их отношение колеблется в пределах 1,2—1,7. А. М.

56707. Влияние некоторых факторов на раннее развитие брожения белой брынзы в рассоле. Йотов, Икономов (Влияние на някои фактори върху развитиенто на ранната газова ферментация при бялого саламурено сирене. Йотов Йото, Икономов Любен), Изв. Микробиол. ин-т Българ. АН, 1954, кн. 5, 379—413 (болг.; рез. франц., русс.)

56708. Закваски в производстве сыра. Свартлинг (Hapatteet juustonvalmistuksessa. Swartling Per), Karjantuots 1954, **37**, № 15, 427—430 (фин.)

Изложены данные о произ-ве сыра с применением заквасок, употребляемых при изготовлении масла, и о значении заквасок для качества сыра. М. Т.

56709. Применение бактерий *Streptococcus lactis*, образующих антибиотики, в сыроваренной промышленности. Бюлунд, Норгрен, Шёстрём (Användning av antibiotikaproducerande *Streptococcus lactis* — stammar som medel mot smörsyrajäsning i ost. En orienterande undersökning. Bylund Gösta, Norrgren Örjan, Sjöström Gunnar), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, 447—448, 454—452 (швед.)

56710. Труды Центральной научно-исследовательской лаборатории мясной промышленности. Шарский (Prace centralnego laboratorium badawczego przemysłu mięsnego. Szarski P.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 3, 119—121 (польск.)

Обзорная статья, характеризующая работу, выполненную лабораторией за 1951—1956 гг. Л. Ш.

56711. Физико-химические свойства мяса злотницкой свиньи. Яницкий, Вальчак (Własciwości fizyko-chemiczne mięsa świni złotnickiej. Janicki M. A., Walczak Z.), Roczn. nauk rolniczych, 1954, **B69**, № 1, 65—69 (польск.; рез. русс., англ.)

Сравнительное изучение мяса злотницкой свиньи (улучшенная порода от скрещивания местной сальной свиньи с крупной белой свиньей) и мяса крупной белой свиньи показало, что первое имеет более высокое значение pH, большую влагопоглощаемость и является хорошим сырьем для произ-ва копченых колбас. А. П.

56712. Анализ изменчивости химического состава мяса. Пезацкий (Analiza zmienności składu chemicznego surowców mięsnych. Pezacki Wincenty), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 9, 275—280 (польск.; рез. русс., англ.)

Математическому анализу подвергнуты данные о хим. составе мяса, собранные в течение 3 лет в Польше. Содержание отдельных компонентов мяса можно выразить как функциональную зависимость первой степени. Содержание нежировых органич. соединений и минер. солей прямо, а содержание жира обратно пропорциональны содержанию воды. Выведены ур-ния регрессии, которые могут быть применены для расчетов хим. состава мяса в зависимости от содержания воды; полученные данные близки к экспериментально найденным. Выведены ф-лы для расчета числа Федера и калорийности мяса в зависимости от содержания воды. Я. Ш.

56713. О распаде сульфгидрильных групп в мясе под влиянием термической обработки. Фрончак, Пайдовский (O rozkładzie grup sulfhydrylowych pod wpływem obróbki termicznej w mięsie. Frączak R., Pajdowski Z.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 8, 334—336 (польск.; рез. русс., англ.)

Изучено влияние термич. обработки на распад сульфгидрильных групп в говяжьем мясе, на нежность последнего и степень потери мясного сока. Установлена зависимость степени разложения SH-групп от т-ры и продолжительности нагревания. При т-ре > 80° распад SH-групп резко возрастает. Нежность мяса и степень потери мясного сока увеличиваются с повышением т-ры и продолжительности нагревания. Я. Ш.

56714. Влияние обработки ауреомицином на продолжительность хранения свежей птицы. Зиглер, Стейделман (The effect of aureomycin treatment on the shelf life of fresh poultry meat. Ziegler Frank, Stadelman W. J.), Food Technol., 1955, **9**, № 2, 107—108 (англ.)

Полутушки кур, охлажденные перед потрошением в воде со льдом в течение 2 час., выдерживали 10 мин. в водн. р-ре, содержащем 10, 20 и 40 *мг/кг* ауреомицина. После удаления из р-ра и стекания его полутушки укладывали в картонные плоские лотки, упаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили при 2°. Изменение качества определяли по появлению слизи и постороннего запаха. Обработка полутушек кур водн. р-рами ауреомицина увеличивала срок хранения с 8,7 до 14 дней. Исследование слизи показало, что на поверхности обработанных полутушек преобладали дрожжи, относящиеся к семейству *Saccharomycetaceae*, а на поверхности необработанных — грамотрицательные палочковидные бактерии. Г. Н.

56715. Достижения в технологии хранения мясных продуктов. Пезацкий (Postep technologiczny przechowalnictwa artykułów mięsnych. Pezacki Wincenty), Gospod. mięsna, 1954, **6**, № 12, 352—354 (польск.)

Обзор. Л. Ш.

56716. Об изменениях, происходящих в мясе во время хранения. Кулешинский (Uwagi o zachodzących zmianach w mięsie podczas przechowywania. Kuleszyński Włodzimierz), Gospod. mięsna, 1955, **7**, № 2, 6—9 (польск.)

Описаны физ.-хим. процессы в мясе во время созревания. Я. Ш.

56717. Торможение роста плесеней на мясе. Томсон (Inhibition of moulds on meat. Thomson A. G.), Food, 1954, **23**, № 269, 57, 58, 61 (англ.)

Для подбора эффективных средств, тормозящих рост плесеней, из мяса было выделено 17 штаммов, принадлежащих к 11 видам плесеней: *P. crustosum*, *P. cycaneum*, *P. cyclopium* (4 штамма), *P. martensii* (2 штамма), *P. olivino-viride* (3 штамма), *P. waksmani*, *A. niger*, *A. sydowi*, *Cephalos — sporium sp. H.*, *cladusporioides*, *T. chaetocladiodes*. В качестве основной стандартной среды применяли р-р Чапека (**I**) с pH ~ 4,5, а также р-р глутаминовой к-ты (**II**) с pH 6,0, приближающий опыт к условиям роста плесеней на мясе. Слабое замедление роста плесеней наблюдалось при добавлении к **I** 5—10% NaCl. 9 культур показали незначительный рост при 20%-ной конц-ии NaCl и 5 — при 25%-ной. При конц-ии NaCl 30% наблюдалось прекращение роста всех видов плесеней. В тех же условиях было испытано действие $NaNO_3$. Из числа испытан-

ных плесеней 12 развивались в присутствии 25% $NaNO_3$ и 2 при 30%. Для полного угнетения роста плесеней в I достаточно 0,25—0,50% $NaNO_2$, а во II в 4—6 раз меньше. Таким образом, из в-в, применяемых при посоле мяса, только $NaNO_2$ проявляет значительное торможение развития плесеней. Однако токсичность для человека ограничивает его применение в необходимых конц-иях. Испытан ряд других в-в. Указаны их конц-ии для торможения роста плесеней. Наиболее перспективными оказались трихлорфенилацетат и «G-4», представляющий собой 2,2'-диокси-5,5'-дихлордифенилметан. Первый из них угнетает рост почти всех испытанных организмов при конц-ии 0,001% и всех при конц-ии 0,005% и мало токсичен. Второй полностью угнетает рост плесеней при конц-ии 0,005% в II и при 0,01% в I. Токсичен для животных при конц-ии 1—2 *г/кг*. Г. Н.

56718. Способы определения влагопоглотительной способности мяса. Кёрменди, Гантнер (Eljárások a hús vízfelvevö-és vizkötö képességének meghatározására. Körmendy László, Gantner Gyula), Élelm. ipar., 1954, 8, № 6, 172—179 (венг.; рез. русс., англ.)

Изучены условия, влияющие на влагопоглощаемость мяса. Метод Хамма и Грау сравнен с методом, предложенным автором. Найдена тесная зависимость между влагопоглотительной способностью и pH мяса. Качество колбасных изделий зависит от кол-ва воды, связанной фаршем. А. П.

56719. Влияние фосфатов на связывание воды мясом. Хамм, Грау (Über die Wirkung von Phosphaten auf die Wasserbindung des Fleisches. Hamm Reiner, Grau Reinhold), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 4, 106—111 (нем.)

Изучалось влияние поваренной соли на увеличение водосвязывающей способности мяса под действием триполифосфата натрия ($Na_5P_3O_{10}$) (I). Непосредственно после подготовки мясного фарша в нем определяли содержание воды и pH, затем добавляли I в кол-ве от 0,2 до 1% с интервалами в 0,2%; к части образцов, кроме того, прибавляли 2% поваренной соли. Связывание воды определяли количественно прессованием по методу авторов (РЖБиохим, 1955, 1013) или варкой мяса. Установлено, что добавление до 1% I, а также увеличение pH оказывают влияние на увеличение связывания воды мясом и его консистенцию только в присутствии поваренной соли. Опыты с определением связанной воды при варке мяса также подтвердили влияние величины pH и присутствия соли на связывание мясом воды. Влияния I на эмульгирование жира в мясном фарше установлено не было. А. Е.

56720. Применение сухой плазмы крови для производства колбасных изделий. Олевинский (Zastosowanie suszonej plazmy krwi do produkcji wędlin. Olewinski Stanisław), Gospod. mięsna, 1954, **6**, № 12, 370—371 (польск.)

Проведены опыты замены части мяса в вареных колбасах и сардельках плазмой крови, высушенной в распылительных сушилках. Лучшие результаты получены при замене 5% мяса эквивалентным по весу водн. р-ром сухой плазмы, содержащим последнюю в кол-ве 1,5% к первоначальному весу мяса. Получаемые изделия не уступают во вкусовом отношении нормально изготовленным, содержат больше белка и обходятся дешевле. Л. Ш.

56721. Действие жировых эмульгаторов из обезжиренного сухого молока на мясные колбасы. Эллеркамп, Хаунерланд (Die Wirkung von Talgemulgatoren aus Magermilchpulver in Fleischwürsten. Ellerkamp Walter, Haunerland Hedwig), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 7, 165—169 (нем.)

В связи с запрещением применения в колбасном произ-ве эмульгаторов из обезжиренного молочного порошка (Riku EM и Roemit F.) и возникшей по этому поводу дискуссией (РЖХим, 1956, 41799) проведены обширные опыты, выясняющие влияние этих препаратов на качество колбас. К фаршу, приготовленному из обезжиренного мяса (до 2,5%), добавляли при его изготовлении различные кол-ва воды (от 40 до 85 *г* воды на 100 *г* мяса) и к части образцов или эмульсию с Riku E. M. или эмульсию с Roemit F (1 ч. препарата, 2 ч. сала и 2,5 ч. воды). Связанная колбасным фаршем вода определялась взвешиванием и по числу Федера. Установлено, что эмульгаторы из обезжиренного сухого молока повышают водосвязывающую способность фарша, а потому должны быть запрещены. Равномерное распределение сала в фарше с помощью эмульгаторов, позволяющее повысить его кол-во в колбасах, нельзя считать улучшением качества последних так же, как и более светлую окраску колбас в этом случае. А. Е.

56722. Микрофлора салями. Ваш, Пулаи (A szalámi mikroflórája. Vas Károly, Pulay Gábor), Élelm. ipar, 1954, **8**, № 3, 87—96 (венг.; рез. русс., англ.)

Микрофлора фарша салями представлена факультативными анаэробными и аэробными кокками и палочками, в том числе протеолитическими. В процессе произ-ва салями кол-во микроорганизмов возрастает, во время созревания сохраняется постоянным, спустя 50—60 дней уменьшается. Поверхностная микрофлора состоит из дрожжей и бактерий, сменяющихся в период созревания плесенями вида *Aspergillus*, *Penicillium* и *Scopulariopsis*. Установлено, что микрофлора не участвует непосредственно в образовании вкуса салями при созревании; вкусовые и ароматич. в-ва образуются главным образом в результате деятельности ферментов мяса. А. П.

56723. Прогоркание салями. Середи (A szalámi avasodása. Szeredy Ida), Élelm. ipar., 1954, **8**, № 5, 158—161 (венг.; рез. русс., англ.)

Установлено, что горький вкус салями вызывается хим. изменениями мяса, а прогорклый — изменением состава жира. В салями, выработанном в теплое время года, нежелательные хим. изменения происходят быстрее, чем в салями зимнего произ-ва. А. П.

56724. Бактериологическое исследование колбасных изделий и других мясных продуктов. Виделль (Bakteriologiska undersökningar av charkuterivaror och färdiglagad mat. Widell Sölve), Hyg. revy, 1954, **43**, № 3, 165—168 (швед.)

56725. Стерилизация гамма-лучами консервированного мяса, зараженного спорами анаэробных бактерий. Кемп, Грайкоский, Гиллис (Gamma ray sterilization of canned meat previously inoculated with anaerobic bacterial spores. Kempe Lloyd L., Graikoski J. T., Gillies R. A.), Appl. Microbiol., 1954, **2**, № 6, 330—332 (англ.)

Консервные банки № 2 (диам 87 *мм*, высота 113 *мм*) наполняли горячим мясным фаршем, свободно накрывали крышками, стерилизовали 60 мин. при 121°. Затем в центр фарша асептически вносили суспензию анаэроба (0,4—40 000 жизнеспособных спор) на 1 *г* мяса, банки закрывали, охлаждали с 95 до 20°, ставили парами одна на крышку другой, перевязывали тесьмой. Пары банок помещали на вращающийся стол (1 об/мин.) для облучения. Источник гамма-лучей Co^{60} располагался снаружи стола так, что оси банок находились в 63,5 *мм* от внешнего щита. В начале опытов радиоактивное поле выделяло максим. дозу в 85 500 фэр в час в центр с фаршем. При дозе 2 000 000 фэр облучение банок длилось 23,4 часа. Стерильная доза для консервированного мяса возрастала от 2 500 000 до 4 000 000 фэр гамма-излучения Co^{60} с повышением конц-ии спор *Clostridium botulinum* штамма 62А от 0,4 до 40 000 на

1 *г* мяса. Для конц-ии в 40 000 спор *C. botulinum* штамма 213B потребовалось 3 500 000 фэр; для гнилостного анаэроба в этой же конц-ии — 2 500 000 фэр. В бомбажных банках установлено наличие токсинов *C. botulinum* 62A и 213B. Стерильные банки хранились свыше 6 месяцев. А. О.

56726. **Нитриты в производстве консервированных мясных продуктов.** Вильянуа (Los nitritos en la elaboración de productos cárnicos conservados. Villanua L.), An. bromatol., 1953, 5, № 4, 433—441 (исп.; рез. англ.)

Изучались вопросы добавления нитритов в консервированные мясные продукты и содержания их в последних с учетом уменьшения нитритов в процессе посола. Даны поправки к иностранным законодательствам и фармакологии нитритов. А. П.

56727. **Сравнительная оценка трех методов определения содержания жира в мясе.** Осиньская (Porównanie trzech metod oznaczania zawartości tłuszczu w mięsie. Osińska Z.), Roczn. nauk rolniczych, 1954, B69, № 1, 71—77 (польск.; рез. русс., англ.)

Проведено сравнительное определение содержания жира в мясе методами Гроссфельда, Сокслета и модифицированным методом Гербера. Подтверждена точность метода Гербера и его пригодность для массовых серийных определений жира в мясе. А. П.

56728. **Термическая обработка яиц.** Финни, Мак-Доннелл, Лоренз (High temperature treatment of shell eggs. Feeney Robert, MacDonnell L. R., Lorenz F. W.), Food Technol., 1954, 8, № 5, 242—245 (англ.)

Показано, что кратковременная термич. обработка поверхности скорлупы задерживает порчу яиц и удлиняет возможный срок их хранения. В процессе опыта яйца заражали микробами *Pseudomonas sp.* и затем в течение 0,5—3 сек. обжигали поверхность скорлупы на газовом пламени или в электрич. печи (500—1000°) или погружали яйца в кипящую воду на несколько секунд, после чего хранили их при 14°, периодически проверяя их качество. Наилучшие результаты дало погружение яиц на 2—3 сек. в кипящую воду. Т. С.

56729. **Некоторые факторы, влияющие на желирование замороженного яичного желтка.** Лопес, Феллерс, Пауи (Some factors affecting gelation of frozen egg yolk. Lopez Anthony, Fellers Carl R., Powie William D.), J. Milk and Food Technol., 1954, 17, № 11, 334—339 (англ.)

Изучено влияние различных факторов на физ.-хим. изменения, происходящие в яичном желтке при его замораживании и дефростации. Показано, что при замораживании желтка при —6° и ниже и при последующей дефростации возрастает вязкость желтка и наступает желирование. Изменение pH желтка, частичное обезвоживание, разбавление водой, добавление различных хим. в-в в кол-вах, приемлемых с точки зрения органолептики, обработка ультразвуком не предохраняет желток от желирования. Желирование уменьшается или не наступает при очень быстром замораживании желтка в жидком N или в смеси твердой CO_2 и ацетона при условии последующей быстрой дефростации в горячей воде (54°). Желирование значительно уменьшается при пропускании желтка перед замораживанием через колл. мельницу. Т. С.

56730. **К вопросу консервирования пищевого яичного желтка химическими консервантами.** Райбле (Untersuchungen zur chemischen Konservierung von Speiseigelb. Raible K.), Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde, Infektionskrankh. und Hyg., I Abt-Orig., 1955, 164, № 1—5, 80—82 (нем.)

Изучено консервирующее действие ряда консервантов на яичный желток, экспериментально зараженный микроорганизмами, вызывающими порчу яиц. Активность консерванта понижается при увеличении растворимости в жирах и зависит от pH субстрата. Найдено, что наилучшие результаты при консервировании желтка дает борная к-та 1,2%, бензойная к-та 1,2%, сорбиновая к-та 1,2%, салициловая к-та 0,8%. При добавлении 6% NaCl потребная доза консерванта снижается наполовину, но добавление NaCl ограничивает возможность дальнейшего применения желтка. Н. Т.

56731. **Оценка интенсивности цвета яиц.** Поль, Меленбакер (Evaluation of egg color. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C.), Food Technol., 1955, 9, № 11, 565—568 (англ.)

Предлагается метод определения цвета яиц по р-ру чистого каротина в ацетоне, цветность которого калибруют по р-ру $K_2Cr_2O_7$. 0,05 *г* каротина (90% β—10%α) растворяют в 5 *мл* CCl_4, добавляют ~70 *мл* ацетона и количественно переносят в мерную колбу на 500 *мл*, доводя до метки ацетоном. 1 *мл* полученного р-ра содержит 100 *мкг* каротина. Отмеряют по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 *мл* р-ра в мерные колбы на 100 *мл*, доводят до метки ацетоном. Полученные р-ры содержат 50, 100, 200, 300, 400 и 500 *мкг* каротина и 100 *мл* р-ра. Приготовляют водные 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05%-ные р-ры $K_2Cr_2O_7$. Измеряют светопоглощение р-ров каротина при ~450 *мμ*, при помощи спектрофотометра или фотометра с синим фильтром, применяя для сравнения р-р чистого ацетона. Строят кривую светопоглощения для р-ров каротина. 5 *г* яйца растворяют в 95,0 *мл* ацетона или 2,5 *г* желтка в 97,5 *мл* или 1,25 *г* порошка в 99,0 *мл*. Для лучшего извлечения пигмента навеску тщательно растирают с ~2,5 *мл* ацетона, затем добавляют остальное кол-во р-рителя. За 1 мин. пигмент полностью извлекается. Р-р фильтруют и измеряют его светопоглощение. Интенсивность окраски выражается в *мкг* каротина на 1 *г* пробы, делением кол-ва *мкг* каротина в 100 *мл* р-ра на вес пробы в граммах. Г. Н.

56732. **Санитарный контроль качества свежей рыбы.** Дель-Монте (Orientamenti nella ispezione sanitaria del pesce fresco. Del Monte Paalo), Riv. med. veterin. e zootecn., 1954, 6, № 3, 167—190 (итал.)

56733. **Быстрое замораживание рыбы.** Фаулер (Quick freezing of fish. Fowler R. M.), Refrigeration, 1953, 24, № 9, 26, 28, 30 (англ.)

Краткое описание морозильного аппарата тоннельного типа для замораживания рыбного филе в блоках, производительностью 15 *т* в сутки, установленного в Эдинбурге. А. Е.

56734. **Замораживание и хранение рыб.** Каттинг (The freezing of fish. The importance of storage at-20° F. Cutting C. L.), Med Refrig, 1954, № 676, 246—248 (англ.)

Рассматриваются вопросы замораживания рыбы на траулерах, хранения и оттаивания мороженой рыбы, в частности сельди, а также оценка качества ее. А. П.

56735. **О глазуровании рыбы.** Брайловский А. В., Рыб. х-во, 1956, № 6, 28, 32

В связи с распространением глазурования рыбных брикетов и механизацией этой операции предложены термодинамич. расчеты по определению кол-ва ледяной глазури по каждому из трех этапов глазурования. Отмечается совпадение расчетных и эксперим. данных. А. Е.

56736. **Применение ультрафиолетового облучения для удлинения срока хранения копченой рыбы.** Захоровский (Stosowanie promieni nadfioletowych dla przedłużenia trwałości ryb wędzonych. Zachorowski T.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, 8, № 10, 357—361 (польск.)

56737. **Применение химикалий при консервировании рыбопродуктов.** Вилле (Über die Verwendung chemischer Mittel bei der Fischkonservierung. Wil-

le Q.), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1954, 6, № 24, 4, 6 (нем.)

56738. **Влияние хранения, обработки и транспортирования на содержание свободной воды, сухих веществ и солей в устрицах. Дотерс, Хошалл** (The effect of standing, handling, and shipping on free liquid, solids and salt content of oysters. Daughters G. T., Hoshall E. M.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1953, 36, № 3, 947—954 (англ.)

56739. **Неприятный вкус рыбы и устриц, вызванный хлорфенолом. Боэтиус** (Foul taste of fish and oysters caused by chlorophenol. Boëtius Jan), Medd. Danmarks fis.-og havundersøgelser, 1954, 1, № 4, 1—8 (англ.; рез. дат.)

Изложены результаты опытов по содержанию угрей (Уг) и устриц (Ус) в резервуарах, вода которых загрязнена хлорфенолом, для установления влияния последнего на вкус Уг и Ус. Установлено, что при пребывании Уг и Ус в воде, содержащей хлорфенол в конц-ии $\leqslant 10^{-10}$, в жире Уг и Ус накапливается хлорфенол в кол-ве, превышающем порог вкуса человека ($\sim 10^{-8}$). А. П.

56740. **Стандарты на крабовое мясо. Сабо** (Quality standards for crabmeat. Szabo Lorain), South. Fisherman, 1955, 15, № 10, 86, 221 (англ.)

Сообщение о предполагаемом введении в официальный стандарт США на крабовое мясо следующих микробиологич. показателей качества: кол-во гемолитич. стафилококка —100/1 *г*; энтерококка — 1000/1 *г*; кишечной палочки 100/1 *г*; общее кол-во бактерий 100 000/1 *г*. И. Г.

56741. **Рыбная мука из отходов. Торбьярнарсон, Арнесен** (Skipting fiskimjöls i hold-og beinamjöl. Porbjarnarson Pórdur, Arnesen Geir), Aegir, 1954, 47, № 11—12, 271—273 (исп.; рез. англ.)

Получаемая из отходов от разделки трески мука сильно различается по своему составу в зависимости от исходного материала. Проведенные опыты сортировки высушенных отходов просеиванием их перед измельчением дали положительные результаты. Получены фракции костяная, содержащая 40% белков, и мясная с 70% белков. М. Г.

56742. **Некоторые химические показатели чая, возделываемого в Народной Республике Болгарии. Стефанова, Стоилов** (Някои химически показатели на отглеждания у нас чай. Стефанова Мария, Стоилов Манол), Изв. на Ин-та растениевъдство, 1954, 217—224 (болг.; рез. русс., нем.)

56743. **Число дистилляции и аромат какао. Клейнерт** (Destillationszahl und Kakaoaroma. Kleinert J.), Rev. internat. chocolat., 1953, 8, № 11, 297—299 (нем.)

Определение числа дистилляции (кол-во *мл* 0,1 н. $Ba(OH)_2$, израсходованное на титрование 1 *л* дистиллята из 100 *г* какао) для установления зависимости аромата какао от способов его обжарки показало, что одного числа дистилляции недостаточно для характеристики процесса обжарки бобов какао. М. А.

56744. **Применение растительных стилизаторов для приготовления напитка какао. Габель** (Verwendungsmöglichkeiten pflanzlicher Stabilisatoren für die Bereitung einwandfreier Kakaogetränke. Gabel Werner), Rev. intermat. chocolat., 1954, 9, № 5, 129—132 (нем.)

Проведено сравнительное исследование различных в-в, как стабилизаторов напитка какао с молоком (цельным и обезжиренным). 1. Испытаны производные крахмала. 2. Молочный стабилизатор, состоящий из растворимого картофельного крахмала и альгината натрия. 3. Производные пектина. 4. Желатин. 5. Препараты Dismoss — STA. Лучшие результаты получены с препаратами STA. Отмечено, что некоторые образцы какао вызывают в молоке р-цию свертывания подобно сычужному ферменту. М. А.

56745. **Растворимый кофе. Два метода экстракции. Винокур** (Soluble coffee. Processors favor two extractions methods. Winokur William), Tea and Coffee Trade J., 1953, 105, № 4, 22—23 (англ.)

Указания по смешиванию, обжарке, размолу и экстрагированию кофе для получения сухого концентрата растворимого кофе. М. А.

56746. **О возбуждающих средствах, содержащих кофеин и лецитин. Филиппи** (Über coffein- und lecithinhaltige Anregungsmittel. Philippi K.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, 50, № 4, 92—94 (нем.)

Проведено определение кофеина в возбуждающих средствах («кока-кола», конфеты и шоколад с кофе и орехами кола, лекарственные средства) для установления эффективности их действия в сравнении с возбуждающим действием 1 чашки (150 *см*^{3}) кофе, содержащей 65,4 *мг* кофеина. М. А.

56747. **К вопросу перемещения влаги в табаке. Алексеев Н. Н.**, Табак, 1955, № 4, 32—35

Приведена кривая зависимости коэфф. влагопроводности табака от его влажности, построенная на основе определений, проведенных по методу стационарного потока. Установлено, что коэфф. влагопроводности резко уменьшается с повышением влажности. Для 16% влажности табака (при 55°) коэфф. влагопроводности имеет величину, $K = 7{,}2 \cdot 10^{-8}$ *кг/мчас*. Анализ полученных кривых показывает, что при обычных производственных влажностях табака влага перемещается в основном в виде пара. Предварительные данные исследования термовлагопроводности табака по методу стационарного потока тепла показывают значительное проявление эффекта термовлагопроводности. Так, в табаке, имевшем равномерную исходную влажность 28%, под воздействием температурного поля с градиентом температуры $\Delta t = 4$ *град/см*, влажность в различных точках пачки табака длиною 147 *мм* имела значения от 9,7 до 35,8%. Г. Д.

56748. **Исследования в области увлажнения листового табака. Чеников В. В., Смирнов А. П.**, Табак, 1955, № 4, 30—32

Исследования увлажнения (У) кондиционированным воздухом производственных партий листового табака в рыхлой массе или в тюках показали, что при равной продолжительности У прирост влаги при У в рыхлой массе на 40% больше, а равномерность У лучше, чем в тюках. Отлежка табака в течение 90 мин. после У как в тюках, так и в рыхлой массе дает снижение неравномерности влажности в 2,5 раза. После 90 мин. дальнейшего выравнивания влажности не наблюдается. При У в рыхлой массе колебания влажности по пластинке листа не превышают 1,5%. Опыты резания табака, увлажненного в рыхлой массе и в тюках, показали, что в резаном табаке в первом случае волокнистость снижается на 1,3%, но содержание пыли уменьшается на 0,3%. Г. Д.

56749. **Динамика сорбции и десорбции влаги махоркой. Шахновский Л. Н.**, Табак, 1955, № 3, 39—43

Приведены данные опытов по сорбции и десорбции водяных паров листьями и стеблями ферментированной и неферментированной махорки в статических условиях. Отдельно даны результаты опытов сорбции водяных паров листом и стеблем махорки в динамич. условиях при различной скорости потока воздуха и при различной т-ре. Установлено, что скорости сорбции и десорбции влаги махоркой в статических условиях весьма невелики, а характер сорбции и десорбции в ферменти-

рованной и неферментированной махорке примерно одинаков; ферментированный махорочный лист медленнее и в меньшем кол-ве поглощает влагу, чем неферментированный, и быстрее и полнее ее десорбирует, тогда как стебель махорки проявляет обратные свойства; при снижении относительной влажности воздуха от 100 до 80% равновесная влажность махорки уменьшается более чем вдвое (с 35—40 до 15—16%); с ростом т-ры среды и массы процесс сорбции влаги ускоряется и повышается равновесная влажность махорки. Повышение скорости воздушного потока вначале значительно сказывается на скорости увлажнения, в дальнейшем при повышении скорости воздуха влияет мало; с ростом т-ры скорость увлажнения повышается и в большем размере для листа махорки. Г. Д.

56750. **О физических свойствах высушенных табачных листьев. Арто** (Über die physikalischen Eigenschaften getrockneter Tabakblätter. Artho Anton J.), Vierteljahrsschr. naturforsch. Ges. Zürich, 1955, **100**, № 2, 87—113 (нем.)

Даны методы исследования физ. свойств листа — прочности, растяжимости, эластичности и гигроскопичности и описана схема спец. прибора. Устанавливается влияние отдельных факторов (сорта табака, ломки или расположения листа по высоте стебля, способа сушки, ферментации и старения сырья) на влажность сырья и на физ. свойства. Определяется зависимость между влажностью табака и относительной влажностью воздуха. Отмечается неодинаковая влажность разных частей листа. П. Д.

56751. **Окуривание дымом как мера борьбы с плесне免ением табака. Петренко А. Г., Мишарева Н. Т.,** Табак, 1955, № 4, 39—40

Трехлетние опыты окуривания сигарных табаков показали, что удлинение времени окуривания замедляет появление плесени на табаке. Различные дымообразующие в-ва оказывают неодинаковое влияние на табак: наибольшее действие оказывает дым листьев дуба и ореха. Длительное окуривание сигарных табаков во время второй фазы их сушки (до 5 дней) не оказывает заметного влияния на содержание никотина и на водно-физические свойства табака. Окуривание, ослабляя светлые (желтые и оранжевые) и усиливая темные (красные) тона окраски, выравнивает цвет листьев сигарных табаков и не оказывает отрицательного влияния на курительные свойства этих табаков. Г. Д.

56752. **Партионный метод анализа табачного сырья на влажность при приемке на заготовительных пунктах. Гребешков И. С., Ксензенко Н. Е.,** Табак, 1955, № 4, 35—37

В связи с невозможностью при приемке табака осуществить поточный его анализ на влажность предлагается проверенный на Дубоссарском ферментационном з-де способ органолептич. выделения из каждой партии трех групп повышенно влажных тюков (слегка, средне и значительно). Тюки, имеющие по органолептич. признакам влажность выше 25%, откладываются и проверяются лабораторно поточно. По каждой из трех групп подготовляют среднюю пробу, определяют ее влажность в шкафу и выводят средневзвешенную влажность тюков всех трех групп. Степень ошибки по сравнению с гораздо более трудоемким поточным анализом, по данным опытов, не превышает 0,5%. Г. Д.

56753. **Автоматический аппарат многократного действия для определения количества никотина и смол в дыме сигарет. Деккер, Жирарде, Гола, Регаме** (Appareil automatique multiple pour le dosage de la nicotine et des goudrons dans la fumée de cigarettes. Decker C., Girardet A., Golaz P., Regamey R.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 2, 178—182 (франц.; рез. англ., нем.)

Описана методика определения. Аппарат может быть отрегулирован для определения содержания никотина и смол в дыме сигарет или при постоянном давлении и переменном объеме просасываемого воздуха, или при постоянном его объеме, но при переменном давлении. Г. Д.

56754. **Способ предохранения соевого соуса «мисо» от плесени. Сато, Фудзии** (味噌 黴法 · 佐藤勘之助 · 藤井庄 三), 日本醸造協會雑誌, Ниппон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brewing, Japan, 1953, **48**, № 8, 24—30 (япон.)

56755. **Перечень безвредных пищевых красителей.**— (Lista de colorantes no peligrosos en alimentos.—), An. bromatol., 1954, **6**, № 3, 253—276 (исп.; рез. англ.)

56756. **Возможности применения естественных красителей в пищевой промышленности. Вернер** (Möglichkeiten und Grenzen der Verwendung von Naturfarbstoffen bei Lebensmitteln. Werner Hans), Dtsch. Lebensmittel-Rundschau, 1953, **49**, № 5, 113—117 (нем.)

Для подкрашивания пищевых продуктов рекомендуется более широко применять вместо синтетич. красителей естественные (ЕК), являющиеся природной составной частью пищевых продуктов (каротин, ликопин и др.). При использовании ЕК для пищевых целей следует учитывать способ их получения из исходного сырья. Недостатком ЕК является их высокая стоимость. Е. К.

56757. **Пищевые красители, применяемые в настоящее время. Бергнер, Мёснер** (Welche Lebensmittel-farbstoffe sind zur Zeit im Verkehr anzutreffen. Bergner K. G., Moßner I.), Dtsch. Lebensmitt-Rundschau, 1955, **51**, № 3, 85—86 (нем.)

Специальная немецкая научно-исследовательская комиссия систематизировала применяемые в практике пищевые синтетич. красители. Приведены два списка синтетич. красителей: А) действие красителей на организм относительно изучено и они признаны безвредными для здоровья; В) красители, имеющие технич. значение для некоторых произ-в, но не достаточно изучены в отношении действия на организм. Отмечается необходимость правильной технологии получения и тщательной очистки красящих в-в для пищевых целей. Е. К.

56758. **Эссенция, аромат и вкусовые вещества. Розенталь** (Essenz, Aroma und Geschmacksstoff. Rosenthal Anton), Parfüm. und Kosmetik, 1955, **36**, № 4, 168—169 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложены определения понятий: «эссенция», «аромат», «вкусовое в-во». Б. Р.

56759. **Упаковка пищевых продуктов Аронссон** (Förpackade livsmedel. Aronsson Arne), Hyg. revy, 1953, № 1, 30—31 (швед.)

56760. **Производство жестяной тары для консервов в США за последние двадцать лет. Лик, Брайтон** (Progressi raggiunti negli stati uniti nel campo dei recipienti metallici durante gli ultimi dodici anni. Lueck Roger H., Brighton Kenneth W.), Ind. conserve, 1953, **28**, № 3, 180—190 (итал.)

Обзор. Библ. 19 назв. А. М.

56761 К. **Справочник по пищевой промышленности и сельскому хозяйству. Бланк** (Handbook of food and agriculture. Ed. Blanck Frederick Conrad. Reinhold, 1955, 1039 pp, ill., 12,50 doll.) (англ.)

56762 К. **Справочник по методам хранения сельскохозяйственных пищевых продуктов** (Tárolási elöírások és iránynormák gyüjteménye. 8. köt. Termények, állatok es állati termékek, Budapest, Tervgazd Kiadó, 1954, 127 l, 33,50 Ft) (венг.)

56763 К. **Технология мукомольного производства. Том 1. Подготовка зерна к помолу. Куприц** (Technologie mlýnské výroby. 2 vyd. 1. díl. Příprava obilí k mleti. Kupric J. N., Z. ruš., Praha, SNTL, 1955, 204, [3] str., 28,60 Kčs) (чеш.)

56764 К. **Обработка поверхности зерна водой. Пересечный П. П.** М., Заготиздат, 1955, 124 стр., илл., 4 р. 40 к.

56765 К. **Хранение кондитерских изделий в холодильниках. Грубишек** (Zpracování cukrovin chlazením v refrigerantech. Hrubíšek Josef. Praha, SNTL, 1954, 169 [3] str., ill, 14,60 Kčs) (чеш.)

56766 П. **Консервирование пищевых продуктов. Ривоч, Барский** (Preservation of foodstuffs. Rivoche E. J., Barsky G.). Англ. пат. 696049, 19.08.53

Продукт сушат при 50°, снижая естественное содержание влаги в нем на 10—75% до уменьшения исходного веса продукта на 15—40%. Подсушенный продукт замораживают. Перед замораживанием он может быть сварен. Г. Н.

56767 П. **Способ выработки муки. Браун** (Verfahren zur Gewinnung von Mehl. Brown Dan Hedges). Австр. пат. 177041, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 19, 4287 (нем.)]

Для получения муки, содержащей все витамины и жиры, находящиеся в злаковых зернах, напр. пшеницы, последние подвергают послеуборочному созреванию в поле в течение 90 дней; затем зерно увлажняют путем распыления воды при 15—27° в течение 4—6 час. Размол зерна производят так, что оно раскалывается, сохраняя целостность клеток зародыша, эндосперма и алейронового слоя. Во время размола т-ру путем вентилирования поддерживают <30°. Мука не прогоркает и пригодна для продолжительного хранения. Б. З.

56768 П. **Быстроразваривающаяся пшеница и способ ее производства. Карман, Аллисон** (Quick-cooking wheat and method of making same. Carman Charles R., Allison Jim E.) [Guardite Corp.]. Пат. США 2653102, 22.09.53

Способ произ-ва следующий: пропаривают пшеницу в отсутствие воздуха, добавляют пар более высокого давления и т-ры для увеличения влажности и варки пшеницы; затем мгновенно снижают давление с минимум 1,6 *атм* до вакуума для взрыва пшеницы и увеличения объема зерен; поддерживая вакуум, достаточный для охлаждения увеличенных в объеме зерен, получают продукт, уд. вес которого составляет 28,5—60% от уд. веса исходной пшеницы. Г. К.

56769 П. **Витаминизированный рис. Кабаяси** (Fortified rice. Kobayashi Jiro). Япон. пат. 179, 13.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13126 (англ.)]

Способ обогащения полированного риса витамином B_1 отличается тем, что вначале на рис наносится пульверизацией 0,1% витамина B_1 (к весу риса), растворенного в воде с желатиной, после чего рис подсушивается в токе воздуха при 50°. Затем на рис наносится пульверизацией 2,5% спирт. р-ра поливинилацетата 50%-ной конц-ии. Рис снова подсушивается при 50°, в результате чего на поверхности крупы образуется нерастворимая в холодной воде защитная пленка. Д. С.

56770 П. **Пищевой продукт из овса и способ его производства. Рапп** (Oat food product and process. Rupp Eldor G.) [The Quaker Oats Co.]. Канад. пат. 501502, 13.04.54

Патентуется способ произ-ва готового продукта для завтрака, представляющего собой вздутые, хрупкие, поджаренные овсяные хлопья приятного аромата и вкуса, сохраняющие нежность, рассыпчатость и хруст при смешивании с холодным молоком или сливками. Обрушенный овес обезжиривают экстракцией р-рителем до содержания жира <1%. Р-ритель отделяют и обезжиренный овес размалывают. Муку смешивают с водой в соотношении, необходимом для получения теста, которое варят при перемешивании под давлением пара при т-ре не ниже т-ры кипения воды, до получения некрошливого, резинистого, вареного теста. Затем из теста под вакуумом удаляют часть воды, формуют из него хлопья и поджаривают последние при т-ре >232°. Г. Н.

56771 П. **Метод обработки зерен кукурузы (попкорна). Парк** (Method of treating pop corn. Park Robert). Канад. пат. 506384, 12.10.54

Зерна кукурузы погружают на 2 мин. в нагретый приблизительно до кипения водн. р-р, содержащий не токсические р-ритель масла и краситель, и промывают затем горячей водой до полного смывания красителя. Зерна подсушивают до влажности 10—15% и выдерживают для выравнивания и стандартизации влажности в течение периода от нескольких дней до нескольких недель. Н. Б.

56772 П. **Уничтожение запаха в гидролизатах пшеничной клейковины. Хонда и др.** (Deodorization of wheat-gluten hydrolizates. Honda Seiichi et al.) [Asahi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 5089, 5.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 10953 (англ.)]

Солянокислый гидролизат пшеничной клейковины после удаления солянокислой соли глутаминовой к-ты обрабатывается щелочью до pH 5. Обработка 100 *мл* этого р-ра 27 *мг* I в 0,3 *мл* спирта дает продукт, лишенный запаха. Прибавление I и красного P в уксусной к-те оказывает такое же действие. В. Г.

56773 П. **Улучшенный хлеб и способ его производства. Джофф** (Improved bread and method of producing the same. Joffe Morris H.) [The Emulsol Corp.]. Пат. США 2689797, 21.09.54

Патентуется безвредный улучшитель хлеба, состоящий из сложного эфира спирта, содержащего в цепи по крайней мере 8 атомов C, и образующего этот эфир со сложным эфиром оксиполикарбоновой к-ты и низкомолекулярной карбоновой к-ты, ацильный радикал которого содержит 2—6 атомов C. Улучшитель вносится в тесто. В. Б.

56774 П. **Способ освежения черствого хлеба. Штуве** (Process for freshening stale bread. Stuve W. J.). Англ. пат. 713136, 4.08.54

Черствый хлеб помещают в закрытую камеру, в которую вводят пар под давл. ≥1 *атм*. Затем подачу пара прекращают и поднимают т-ру в камере до 300°. По другому варианту хлеб насыщают перегретым паром с помощью полых перфорированных игл, одновременно нагревая корку хлеба до 300°. Г. Н.

56775 П. **Готовые пекарные смеси. Хьюбер, Сало** (Prepared baking mixes. Huber Louis J., Salo Paul W.) [General Mils, Inc.]. Канад. пат. 501478, 13.04.54

Патентуются готовые пекарные смеси из мелкораздробленного зерна (З) и твердого шортенинга (Ш), в которых Ш распределяется в З одним из следующих способов: 1) Ш разрезают на части примерно одинаковой величины (два измерения в пределах от 3 до 12 *мм*), которые смешивают с З и перемешиванием с последним достигают дальнейшего измельчения Ш; 2) выдавливают в виде прядей, примерно одинакового поперечного сечения (в пределах от 3 до 12 *мм*), разбивают эти пряди на мелкие части смешиванием их с З и дальнейшим перемешиванием с З еще более их измельчают. В тестомешалке на перемешивание требуется не более 10 мин. Г. К.

56776 П. Подслащивание консервированных фруктовых компотов (Sweetening of canned fruits and the like) [Ditex Foods, Inc.]. Англ. пат. 716689, 13.10.54 [Food, 1955, 24, № 280, 37 (англ.)]

Патентуется способ подслащивания фруктовых компотов путем добавления сахарина в кол-ве 0,004—0,020% в соединении с сорбитом, добавляемым в кол-ве, превосходящем сахарин в 50—400 раз. Совместное добавление сорбита и сахарина маскирует горький привкус, вызываемый последним. Для придания заливочной жидкости соответствующей вязкости к ней добавляют водный 1,6—4,7%-ный р-р карбоксиметилцеллюлозы. Т. С.

56777 П. Замораживание яблок, пропитаных сиропом. Гуаданьи (Sirup treatment of apples. Guadagni Dante G.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2702248, 15.02.55

Очищенные от кожицы ломтики яблок погружают на 1 мин. в 0,1—0,2%-ный р-р сернистого ангидрида, после чего ломтики яблок немедленно подвергают действию вакуума. При выключении вакуума ломтики яблок находятся в 40—60%-ном сахарном сиропе. Пропитанные сахаром ломтики плодов вынимают из сиропа, дают стечь избытку жидкости и замораживают. Т. С.

56778 П. Упаковка и расфасовка замороженных концентратов для напитков. Кауфман (Packaging and dispensing frozen beverage forming concentrates. Kauffman John H.). Пат. США 2667422, 26.01.54

Небольшую часть конусообразного стаканчика заполняют определенной порцией концентрата и затем один стаканчик вставляют в другой так, чтобы наружная поверхность его донышка не касалась поверхности концентрата в нижнем стаканчике и закупоривала последний. Стаканчики с концентратом хранят при т-ре замораживания концентрата. И. Б.

56779 П. Производство сочного, плотного пищевого продукта, употребляемого в качестве заменителя плодов (Process for manufacturing soft impervious edible bodies useful for imitation soft fruit and the like) [P. S. S. (Holdings)]. Англ. пат. 708992, 12.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1869 (нем.)]

Патентуется продукт, который получают путем образования плотного геля, получаемого из р-ра желеобразующих в-в водорослей. В состав данного продукта входят соли кальция, (напр. хлористого, уксуснокислого или глицерофосфата), сахароза, мальтоза и ~4% к-ты, фосфорная, молочная, лимонная или винная к-та. К-та может быть добавлена в виде кислого фруктового сока. Т. С.

56780 П. Способ изготовления заменителя сбитых сливок. Крицковский, Грён (Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Schlagsahne. Kritzkovsky Fritz Leo Paul, Groen Matinus Gerardus) [Naamloze vennootschap W. A., Scholten's Aardappelmeelfabrieken]. Пат. ФРГ 881897, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 7, 1618 (нем.)]

Смесь картофельного крахмала и воды в соотношении 100 : 70 клейстеризуют и высушивают на горячих вальцах или распыляют под давлением в камере, обогреваемой горячим воздухом, затем смешивают с сухим обезжиренным молоком, казеином или сухой сывороткой в отношении 1 : 2, а также с желатиной и сбивают с 8-кратным кол-вом воды. Б. Н.

56781 П. Способ предупреждения маслянокислого брожения в сырах (Procédé destiné à empêcher la fermentation butyrique dans les fromages) [Keskusosuusliike Hankkija R. L.]. Франц. пат. 1031876, 26.06.53 [Chimie et industrie, 1953, 70, № 6, 1127 (франц.)]

Используют хим. соединения или смеси, активное начало которых образовано одной или несколькими аминогруппами, напр. хлоргидрат гидроксиламина, гексаметилентетрамин и др. Каждое из этих соединений применяют отдельно в соответствующих кол-вах (50—100 г на 100 л молока) или в смеси с обыкновенной солью и (или) с солями — окислителями (хлоратами), применяемыми для изготовления сыров. В. Г.

56782 П. Метод обработки китового мяса, пригодного для потребления. Аббн (Method of rendering whale meat suitable for human consumption. Abbey A. A.) [Aktieselskaper Thor Dahl]. Англ. пат. 686759, 28.01.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 218 (нем.)]

Сырое китовое мясо сушат при высокой т-ре с сохранением всех водорастворимых вкусовых в-в в сухом продукте и удаляют жир экстракцией безводн. органич. р-рителем, напр. бензином или трихлорэтиленом, при 40—70°. В. Г.

56783 П. Производство посолочной смеси для мяса. Холл (Manufacture of meat-curing composition. Hall Lloyd A.) [The Griffith Laboratories, Inc.]. Пат. США 2668770, 9.02.54

Воду, жесткость которой обусловлена присутствием растворенных в ней Ca- и Mg-карбонатов, обрабатывают нерастворимым щел.-металлич. основным обменным материалом, способным отдавать воде щел. металл в виде соли этого металла; при этом Ca- и Mg-карбонаты превращаются в карбонаты щел. металла. В этой воде растворяют NaCl и содержащую кислород и азот соль щел. металла, применяемую при посоле мяса — нитрит щел. металла в кол-ве, достаточном для образования при быстром высушивании этого р-ра множества кристаллов NaCl, содержащих в центре нитрит. К обработанной воде на каждые 1000 вес. ч. общего кол-ва солей добавляют ~3 вес. ч. гигроскопич. в-ва, напр. глицерина, сорбита, пропиленгликоля, и моментально высушивают р-р для образования кристаллов NaCl с заключенным в них нитритом. Г. Н.

56784 П. Упаковка мяса (Wrapping of meat) [American Viscose Corp.]. Англ. пат. 696373, 26.08.53 [Rubber Abstrs, 1953, 31, № 12, 506 (англ.)]

Обертка для мяса представляет собой лист из склеенных между собой слоев гигроскопич. волокнистого материала и гибкой, эластичной водонепроницаемой пленки, имеющей множество мелких отверстий. Последняя может быть изготовлена из полиэтилена, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиакриловых эфиров, бутилового каучука, бутадиенстирольного каучука, естественного каучука и гидрохлорида каучука. С. С.

56785 П. Получение специй, применяемых в кулинарии. Миллар (Manufacture of a preparation of culinary herbs. Millar W. F.). Англ. пат. 696336, 26.08.53

Свежесобранные травы — мяту, шалфей, петрушку, майоран, тимьян, а также лавровый лист пропускают через вальцовую мельницу и полученную пасту смешивают с сахарным песком в отношении 2 : 1 — 20 : 1 в зависимости от вида травы и желаемой густоты продукта. Смесь вновь пропускают через вальцовую мельницу и перемешивают в месильной машине. Густую пасту отпрессовывают в виде таблеток или кубиков, вязкую жидкость разливают в бутылки. Г. Н.

56786 П. Консервант для пищевых продуктов, получаемый из растения *Pareira*. Дженсен, Миллер (Food preservative from *Pareira* plant. Jensen Lloyd B., Miller William A.) [Swift and Co.]. Канад пат. 495455, 18.08.53

Запатентован способ обработки пищевых продуктов антибиотиком, извлекаемым спиртом из растения *Chondrodendron tomentosum*. Незначительное кол-во спирт. р-ра этого антибиотика почти полностью задерживает рост патогенных бактерий, вызывающих порчу пищевых

продуктов. Антибиотик вводят в рассол для инъекции при быстром посоле мяса и в крем для пирожных. Г. Н.

См. также: 53475, 56480; 16152Бх, 16155Бх, 16163Бх, 16166Бх, 16169Бх, 16830Бх, 16831Бх, 16834Бх, 16839Бх, 16868Бх, 16890Бх, 16892Бх, 16893Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

56787. **Красители для крашения и отделки кожи.** Гейстер (Dyes in coloring and finishing leather. Geister Carl H.), Leather and Shoes, 1955, **129**, № 3, 18—19; Australas Leather Trades Rev., 1955, **51**, № 618, 14—15 (англ.)

Красители для мягкой и перчаточной кожи должны обладать устойчивостью к действию жировых эмульсий, воды, пота или мокрого трения. Красители для обивочной кожи, напр. для обивки автомобилей, должны быть прочны к свету, выдерживать экспозицию на федометре или солнечном свете в течение 90 час. и быть устойчивыми к действию воды и р-рителей. Одежная замшевая кожа должна быть прочна к хим. чистке. Это достигается обработкой ее стеаратохромхлоридом и выбором красителей, прочных к воде и р-рителям. Этот способ придает коже также водоотталкивающие свойства. О. С.

56788. **Применение кремнийорганических полимеров для повышения гидрофобности кожи.** Ионеску (Consideraţii cu privire la utilizarea polimerilor organosilicici pentru mărirea gradului de hidrofobie a pieilor tăbăcite. Ionescu A.), Rev. chim., 1955, **6**, № 11, 591—593 (рум.; рез. русс.)

Рассматриваются методы получения кремнийорганич. масел и смол (КС) и возможности использования их для увеличения гидрофобности кожи. Пропитка кожи кремнийорганич. маслами улучшает ее физ.-мех. свойства и уменьшает степень поглощения ею воды в статич. условиях, но не препятствует поглощению воды в динамич. условиях при сгибании кожи. Лучшие результаты дает пропитка кожи вязкими КС, при этом часть полимеров соединяется с волокнами кожи, другая часть заполняет промежутки между волокнами. Содержание 30% КС в коже снижает поглощение воды на 48%. Азотсодержащие КС имеют те преимущества, что полимеризация их происходит при т-ре $\sim 20°$, связь с волокнами кожи более прочная. Пропитка КС дает лучшие результаты на коже хромового дубления или на коже с высоким содержанием Cr_2O_3 и не действует на кожу, дубленую только растительными дубителями. Обрабатываемая кожа не должна содержать $>6\%$ жиров и 12—14% влаги. Кожа, пропитанная КС, обладает повышенной устойчивостью к щелочам, водн. р-рам к-т и р-рителям (ацетон). Г. М.

56789. **Значение некоторых показателей механических испытаний кожи для верха обуви.** Канаги (Significance of the results of some physical tests on upper leather. Kanagy Joseph R.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 3, 112—148 (англ.)

Проведены сравнительные испытания механич. свойств кож хромового и хромрастительного дубления. Определяли предел прочности при растяжении, удлинение, сопротивление прорыву швом, раздиранию и прорыву шариком. Между кажущимся уд. весом и прочностью кожи нет корреляции. На механич. свойства оказывает влияние структура кожи. При расчете механич. показателей на единицу голъевого в-ва было установлено, что предел прочности при растяжении в продольном направлении выше, чем в поперечном и не зависит от вида дубления. По остальным исследованным показателям хромовая кожа имеет более высокие значения, чем хромрастительная. Механизм разрыва при испытании на растяжение и при испытании другими указанными методами различен. Прорыв шариком и раздирание происходят по более слабым направлениям, поэтому эти показатели хорошо коррелируются с пределом прочности при растяжении только в поперечном, т. е. в более слабом направлении. В пределах одной кожи в чепрачной части, где волокна ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности, сопротивление прорыву шариком и раздиранию меньше, а в полах, где волокна расположены параллельно поверхности кожи, выше, так как в первом случае волокна легче разделить, когда приложенная сила направлена перпендикулярно к поверхности кожи, а во втором для прорыва приходится разрушить больше волокон. И. Э.

56790. **Испытание устойчивости готовой хромовой кожи к кипящей воде.** Симончини (Essais à l'ebullition du cuir au chrome fini. Simoncini A.), Rev. techn. inds cuir, 1955, **47**, № 3, 52—56; № 4, 81—85 (франц.)

Описывается американский метод определения т-ры сваривания и швейцарский метод определения усадки хромовой кожи при выдерживании ее в кипящей воде. Указывается на принципиальное различие этих двух методов испытания. Излагаются результаты работы по проверке указанных методов с различными их изменениями. Было проверено влияние размера образца, предварительной замочки образца в холодной воде с последующим испытанием его в кипящей, постепенное нагревание образца в воде до 100°, непосредственное определение в кипящей воде, продолжительность нахождения образца в кипящей воде при испытании и др. На основе проведенных испытаний сделаны следующие выводы. Официальные методы, а также описанные американский и швейцарский не дают надежных воспроизводимых результатов. Усадка кожи в кипящей воде в значительной степени зависит от природы сырья, из которого выделана кожа. Воспроизводимые результаты получаются только при погружении образцов в кипящую воду. Применение предварительного замачивания образцов в холодной воде, а также постепенное нагревание их в воде до 100° дают неправильные и невоспроизводимые результаты. Предложена следующая методика определения устойчивости хромовых кож к кипящей воде. С двух противоположных сторон квадратного образца (8 *см*) в нескольких миллиметрах от края пробивают по одному отверстию: одно для прикрепления груза в 5 *г*, а другое для подвешивания образца в воде. Сосуд (диаметром не менее 12 *см* и высотой не менее 16 *см*) наполняют дистилл. водой и нагревают до кипения, образец кожи опускают в воду на 5 мин., затем быстро вынимают и погружают в холодную воду на несколько минут, обсушивают фильтровальной бумагой, расправляют на миллиметровой бумаге и измеряют площадь образца. По изменению площади образца относительно первоначальной определяют размер усадки. И. Э.

56791. **Определение кремния и алюминия в хромовой коже.** Данон (Notice sur les dosage du silicium et de l'aluminium dans le cuir au chrome. Danon Charles A.), Rev. techn. inds. cuir, 1955, **47**, № 8, 168—170 (франц.)

При определении алюминия в хромовых кожах по методу S.L.T.C получаются повышенные результаты. Одной из причин этого является присутствие в хромовых кожах SiO_2. Рекомендуются методы определения SiO_2 и алюминия в хромовых кожах. Для определения алюминия надо предварительно определить содержание SiO_2 или отделить его. Указывается, что определение

содержания SiO_2 в хромовой коже так же важно, как определение алюминия. И. Э.

56792. Обесцвечивание (отбеливание) волосяного покрова шкурок сурка. Бармина К. А., Научн.-исслед. тр. н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1955, **6**, 161—173

Разработан формалиново-гипосульфитный метод выделки кожевой ткани шкурок тарбагана (сурка) среднеазиатского кряжа, при котором кожевая ткань шкурок устойчива к окислительно-восстановительным обработкам. Сравнивались следующие схемы дубления: хромовое с последующим формалиновым додубливанием, никельно-формалиновое, формалиново-никельное и совмещенное формалиново-никельное. Более устойчивы в процессах отбеливания шкурки формалиново-никельного дубления. Для улучшения качества кожевой ткани проведена дополнительная гипосульфитная обработка. В процессе уморения применялись сода кальцинированная, поташ и 25%-ный р-р аммиака. Применение 25%-ного р-ра аммиака дает наиболее интенсивное обесцвечивание волоса. Оптимальная конц-ия аммиака в ванне 8 *мл/л*. В процессе протравления установлена оптимальная конц-ия $FeSO_4$ 6 *г/л*. Добавление гидросульфита натрия улучшает осветление волоса. В окислительной обработке лучшее осветление остевого волоса получено при конц-ии 30 *мл/л* 30%-ной H_2O_2. Оптимальное значение pH окислительного р-ра: начальный 7,5—7,8; конечный 6,3—6,7. Т-ра р-ра 28—30°. Продолжительность процесса для шкурок с черной окраской волоса — 5 час., с темнобурой — 3 часа. Р. К.

56793. Крашение меха в светопрочный серый цвет. Голанд Н. П., Метелкина Е. М., Научн.-исслед. тр. н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1955, **6**, 111—129

Выяснено, что получение светопрочной серой окраски при крашении овчины окислительными красителями невозможно. Разработан метод крашения овчины кубовыми красителями. Для крашения взят тиоиндиго черный с подцветкой из кубового золотистожелтого ЖХ и кубового яркозеленого Ж; диспергатор—алкилсульфат натрия; т-ра крашения 40°, продолжительность — 1 час. Крашение проводилось в барабане с полой осью. Испытания показали значительно более высокую светопрочность окрасок кубовыми красителями. Р. К.

56794. Изменения физико-механических свойств волосяного покрова шкурок кроликов в результате процессов выделки и крашения. Каджардузова Г. П., Научн.-исслед. тр. н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1955, 6, 129—137

Определялись степень истираемости образцов, а также разрывная нагрузка и удлинение при разрыве одиночных волос. Определения проводились на образцах сырья, неокрашенного полуфабриката и полуфабриката после черноанилинового крашения. Установлено, что физ.-мех. свойства волосяного покрова сырья и неокрашенного полуфабриката практически одинаковы. В полуфабрикате черноанилинового крашения увеличивается степень истираемости образцов, снижается предел прочности волоса при растяжении. Степень истираемости эпилированных образцов меньше, чем длинноволосых. Полуфабрикат, окрашенный только меховыми красителями, имеет более высокие физ.-мех. показатели, чем черноанилиновый. Облучение волосяного покрова на федометре показало, что прочность волос натурального полуфабриката уменьшается незначительно, а окрашенного полуфабриката — более резко. Р. К.

56795. Хроматографический метод качественного анализа меховых красителей. Григорьева Н. В., Научн.-исслед. тр. н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1955, 6, 32—35

Разработана методика качественного хроматографического анализа с использованием порошка силикагеля КСК (с частицами размером 0,1 *мм*), который предварительно промывают, сушат и обрабатывают р-ром $FeCl_3$ так, чтобы содержание Fe_2O_3 составляло 0,02—0,04%, затем его промывают дистилл. водой до отрицательной р-ции на ионы Cl^- и снова сушат в сушильном шкафу (110—120°). Для проведения анализа красителя порошок насыпают на тарелочку из плексиглаза (толщина слоя 0,5 *мм*), в центр тарелочки наносят пипеткой 5 капель исследуемого р-ра красителя, через 2 мин. наносят 10 капель дистилл. воды. Получается промытая хроматограмма, характерная для данного красителя, которую нужно сравнивать с хроматограммой-эталоном р-ра известного красителя. Краситель должен быть предварительно окислен. Р. К.

56796. Химия растительных дубильных веществ. X. Инфракрасные спектры. Патнам, Уидерхорн, Роккетт, Боулс, Салерно (The chemistry of vegetable tannins. X. Infrared spectra. Putnam Robert C., Wiederhorn Norman M., Rockett John C., Bowles V., Salerno Maria Dim.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, **49**, № 6, 422—437 (англ.)

Исследованы ИК-спектры следующих растительных дубящих в-в: экстракт квебрахо (I), экстракт древесины австралийской акации (II), гамбир (III), мангрове (IV), квебрахо-катехин (V), ацетилированные I (VI), II, IV, V (VII), метилированные I (VIII), II (IX), IV (X), деацетилированные препараты I и II, а также кристаллич. *d*-катехин (XI), пентаацетилированный XI и пентаацетилкверцетин. Все исследованные в-ва имеют полосу поглощения 3,00—3,07 μ, соответствующую ассоциированным OH-группам. Полосы 6,20—6,26 μ и 6,60—6,75 μ указывают на наличие фенильных групп. Полоса 8,40 μ, вероятно, относится к фенольной группе $\gt C-O-$. Различие ИК-спектров в области 10—15 μ указывает на различное строение молекул исследованных в-в. Полоса C = O (5,92 μ) в ИК-спектре I исчезает при обработке препарата эфиром, а также отсутствует в спектре VIII и поэтому обусловлена красящими примесями. IV (а также X) в отличие от I и II имеет полосу C=O. Наличие карбонильной группы в III не подтверждено. Растворимые и нерастворимые в воде препараты IV имеют одинаковые ИК-спектры. Ацетилированные препараты имеют слабую полосу неассоциированных OH-групп, сильную эфирную полосу C=O 5,65 μ и полосы 7,31 и 9,60 μ, относимые соответственно к группам CH_3 и ацетатным группам. Полосы ассоциированных OH-групп, метилированных препаратов несколько сдвинуты в сторону коротких волн, причем полоса OH VIII слабее, чем в спектре IX и X. ИК-спектры I и V, а также VI и VII почти полностью сходны, но III и XI этого сходства не обнаруживают. Частично деацетилированные препараты имеют сильные полосы C=O и ассоциированных OH-групп. У. Х.

56797. Влияние температуры и продолжительности нагревания на состав и свойства сухого дубового экстракта. Штруб, Ярошинская-Драбик, Мага (Influenta temperaturii și a timpului asupra compozitiei și proprietätilor extractului sec de stejar. Strub Const, Iaroșinschi-Drabic Irina, Maga Cornelia), Studie și cercetari stiint., 1954, 5, № 1—2, 173—187 (рум.; рез. русс., франц.)

Состав исходного дубового экстракта (ДЭ) в %: влажность 0,00, нерастворимые 3,30, танниды (Т) 68,50, нетанниды (НТ) 28,20, Т: НТ = 2,42, доброкачественность 70,83. ДЭ нагревали при 55, 65—70 и 100° в течение 1—4 час. Изучено также действие нагревания (при тех же т-рах и продолжительности) на р-ры ДЭ,

содержащие 1% Т, с добавкой 11, 22 и 33 *г* NaCl на 100 *мл* р-ра. Установлено, что размеры нерастворимых частиц при нагревании уменьшаются и образуются колл. частицы с дубящими свойствами. Уменьшение кол-ва НТ при 100° объясняется полимеризацией или конденсацией недубящих органич. в-в. Найдены оптимальные условия обработки р-ров ДЭ с NaCl (100°, 2 часа). А. М.

56798. Оксидиметрическое определение состава смеси синтетических и растительных дубителей. **Бекеш** (Oxydimetrische Bestimmung von synthetischen und pflanzeichen Gerbstoffen nebeneinander. Békés E.), Leder, 1955, 6, № 5, 97—102 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Состав смеси синтетич. и растительных дубителей определяется по Левенталю титрованием р-ром перманганата в присутствии в качестве индикатора индигокармина. Расход перманганата для титрования растительных дубителей значительно выше, чем для синтетических. В смеси растительных и синтетич. дубителей можно определить соотношение обоих компонентов, если известны перманганатные числа (ПЧ) компонентов. Если ПЧ растительного и синтетич. дубителя обозначить соответственно P и S, а ПЧ смеси M, то процентное содержание синтетич. дубителя X может быть определено по ф-ле $X = [(P-M)/(P-S)] \cdot 100$. Метод применим также для определения состава производственных дубильных р-ров, что дает возможность определить увеличение относительного содержания синтетич. дубителя в р-ре в процессе дубления в результате более быстрого поглощения гольем растительных дубителей. В числе других условий степень точности определения ПЧ зависит от точности определения конца титрования, который очень трудно уловить. Рекомендуется определять конец титрования колориметрически при помощи фотометра Пульфриха или фотоэлектрич. колориметра со светофильтром S 57. М. А.

56799. Синтетические дубители из фенолов сланцевой смолы. **Раудсепп Х. Т., Каск К. А.**, Тр. Таллинского политехн. ин-та, 1954, Серия А, № 57, 55—68

Описан синтан из фенолов сланцевой смолы, получаемый конденсацией сульфированных суммарных фенолов с сульфитцеллюлозным экстрактом. Дана технохимическая характеристика исходного сырья: сырых и очищ. фенолов бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива сланцевой смолы. Исследован процесс сульфирования сланцевых фенолов и процесс конденсации их с сульфитцеллюлозным экстрактом (указаны оптимальные условия обоих процессов). Приведены аналитич. и некоторые кожевенно-технологич. показатели синтана (т-ра сваривания дубленой им кожи, формирование, объемное наполнение), техно-химические характеристики кожи, дубленой описанным синтаном, а также результаты опытной носки обуви из этой кожи. По наполняющей и формирующей способности, а также по результатам опытной носки описанный синтан может быть отнесен к синтанам типа заменителей таннидов. Т-ра сваривания кожи, выдубленной этим синтаном (не выше 69,5°), и аналитич. показатели (доброкачественность 39,9) сравнительно низкие. Анализ производился при естественном pH дубителя (6,8—7,0) и сухом остатке 3,9 *г/л*. П. Ф.

56800. Строение синтетических дубителей. **Страхота** (Konstituce synthetických třisliv. Strachota Jaroslav), Kožařstvi, 1955, 5, № 7, 132—136 (чеш.)

Для установления строения синтетич. дубителей предлагается методика разделения их на остатки, содержащие сульфогруппы и не содержащие их. Показано применение этой методики на примере синтана SN-25, полученного конденсацией 1 моля фенола, 0,9 моля CH_2O и 0,3 моля H_2SO_4. Методика основана на многократной обработке р-ра 100 *г* синтана SN-25 (влажность 37,1%) в 200 *мл* воды серным эфиром, насыщенным водой, с последующим разделением слоев. После 60 комбинированных экстракций из эфирных вытяжек выделяют (после отгонки эфира) 10,52% (на сухое в-во) остатка, не содержащего сульфокислоты. Сульфированный остаток в-ва рассчитывают по ф-ле, в которой учитывается коэфф. разделения, зависящий от числа экстракций. После расчета получено 56,3 *г* сульфокислот на 100 *г* SN-25. Б. Б.

56801. Снижение потерь в производстве желатина. **Городецкая Р. В., Шахназарова М. Ш., Шеремет М. В., Вирник Д. И., Смирнова В. Е., Есакова Р.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та мясн. пром-сти, 1955, № 7, 108—113

Для выяснения причин снижения выхода желатины исследовалось влияние т-ры, конц-ии р-ров и микрофлоры на коллаген в процессах мацерации и золки. Показано, что причиной повышенных потерь желатины в летнее время является хим. взаимодействие коллагена с к-той и щелочью. При правильном соблюдении технологич. режима микрофлора на выход желатины не влияет. Изменения pH выше 1 при мацерации и ниже 11—12 при золке благоприятствуют действию микрофлоры и приводят к дополнительным потерям. Потери при мацерации сравнительно невелики и зависят от конц-ии к-ты, т-ры и продолжительности мацерации. Величина потерь при золке зависит от т-ры, длительности золения и режима мацерации. Оптимальным режимом кислотно-щелочной обработки кости следует считать т-ру 15° и конц-ию HCl 5%. Длительность золения может быть различной в зависимости от вида кости, калибра, условий хранения и способа обезжиривания. В тех случаях, когда невозможно вести процесс мацерации при оптимальной т-ре, следует при повышении т-ры соответственно снижать конц-ию к-ты. Р. К.

56802. Применение семян акации в качестве сырья для производства клея для фанеры. **Чернаев** (Семената на акацията — нова суровина за производство на лепило за шперплат. Чернаев П.), Природа (София), 1955, 4, № 4, 66—67 (болг.)

Для получения белка, из которого затем делается клей, семена акации измельчают в тонкий порошок, заливают на 24 часа водой (8 *л* на 1 *кг* семян) с добавлением 0,3% NaOH, декантируют и осаждают белок 25 *мл* технич. H_2SO_4. Выпавший белок отфильтровывают через плотную хлопчатобумажную ткань. Выход белка 36—41%, влажность 60—80%, pH 3. Для получения клея белок смешивают с NaOH или $Ca(OH)_2$ (2—4%). Склеивание происходит при 120—130° и давл. 24—27 *кГ/см*² в течение 1,5—3 мин.; прочность склеивания в среднем составляет 23 *кГ/см*² для клея, полученного с NaOH, и 11 *кГ/см*² для клея, полученного с $Ca(OH)_2$. Рекомендуется получать белок из семян акации и клей из него на самих фанерных з-дах, чем устраняется надобность в его сушке и перевозке. З. Б.

56803. Методы оценки прочности окраски поливинилхлоридного пластиката. **Писаренко А. П., Либерова Р. А., Гордонова Р. Д.**, Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1955, № 7, 93—99

К красителям, применяемым для окраски кожзаменителей на основе поливинилхлорида, предъявляются следующие требования: прочность окраски к свету и светопогоде, сухому и мокрому трению, технологич. режиму; чистота и яркость оттенка; отсутствие миграции и бронзирования; хорошая укрывистость. Очень важным фактором, определяющим прочность краси-

теля для окраски поливинилхлорида, является его миграционная устойчивость, которая определяется по окраске белой пленки при наложении на нее окрашенной. Прочность окрасок к свету и светопогоде, определяемая либо в естественных условиях, либо с помощью ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, характеризуется изменением внешнего вида образца по сравнению с первоначальным. Хорошая светопрочность считается, если окраска образца мало изменилась после испытания в течение 144 час. Прочность окраски к трению определяют при трении пленки по сухой или мокрой ткани. В первую очередь необходимо определять миграционную устойчивость и прочность к трению, а затем — остальные показатели. Р. К.

56804. Влияние стабилизатора на пленкообразующую способность латекса СКС-30. Штарх Б. В., Писаренко А. П., Воюцкий С. С., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1955, № 7, 64—68

Латекс СКС-30, применяющийся для произ-ва заменителей кожи, обладает плохой пленкообразующей способностью, которая зависит от природы эмульгатора. Опыты показали, что лучшим стабилизатором, способствующим получению абсолютно целых пленок определенных свойств, является желатина. Добавление даже незначительных ее кол-в (0,25—0,5% на сухой остаток латекса) дает возможность получить сплошные пленки при одновременном их упрочнении. Р. К.

56805. Изыскание новых эффективных порообразователей. Сафрай Б. А., Соломатин А. В., Глазков И. И., Шалаева И. А., Научн.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1955, № 7, 3—15

Применяемый в настоящее время для получения микропористых резиновых подошв порообразователь бикарбонат натрия обладает рядом существенных недостатков. Проводились работы по изысканию новых порообразователей. Эффективность новых порообразователей определялась в приборе ЦНИКЗ по показателям давления и объема выделяющихся газов, а также по физ.-мех. показателям получаемых микропористых резин. Установлено, что лучшими порообразователями являются «порофоры» 5 и 9, которые по эффективности превосходят импортный порообразователь BSH (в виде пасты). Изучена динамика разложения новых порообразователей при различных т-рах. Установлено, что дифенилгуанидин ускоряет процесс разложения порообразователя 5, а цинковые белила — замедляют. Новый порообразователь 5 рекомендован для освоения в пром-сти. Р. К.

56806 Д. Контроль качества меховых красителей методом полярографии. Чарухина З. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1953

56807 П. Метод обработки кожи (Treating leather) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Австрал. пат. 162740, 19.05.55

В кожу вводят комплексное соединение, в котором центральный трехвалентный атом Cr связан координационной связью с карбоновой к-той, имеющей не менее 10 атомов C. Ч. Э.

56808 П. Метод и аппаратура для окраски меховых шкурок. Позер (Method of and apparatus for the dyeing of fur skins. Poser Paul). Канад. пат. 510877, 15.03.55

Меховые шкурки складывают в кипы попарно так, что мездряная сторона одной шкурки прилегает к мездряной стороне второй шкурки; при сдавливании они слипаются своими внутренними поверхностями. Между парами шкурок остается свободный путь для жидкости, которую заставляют протекать между меховыми сторонами шкурок от одного конца кипы к другому. Затем ток жидкости прекращается и по тому же пути продувают воздух для ускорения высушивания шкурок. С. Б.

56809 П. Получение дубителей (Manufacture of tanning agents) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 713061, 4.08.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 457, (англ.)]

Коричневые быстро проникающие синтаны, содержащие 90 % дубящего в-ва, получают сульфированием смеси канифоли и нафтола при обработке продукта одноядерным фенолом и затем CH_2O. Они обладают хорошим дубящим действием при высоких pH; выдубленная ими кожа имеет хорошее наполнение и подобна коже таннидного дубления. П. Ф.

56810 П. Производство клея. Де Бьюкелар (Manufacture of glue. DeBeukelaer Frank L.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 499068, 5.01.54

Для раздубливания измельченных отходов хромовых кож их обрабатывают по принципу противотока сначала в одной батарее р-ром щелочи, а затем в другой батарее р-ром к-ты. Во время последней обработки р-р к-ты не должен иметь pH выше 2. Метод можно проводить таким образом, что масса после обработки в первой батарее, а также после окончания обработки во второй батарее промывается. Можно массу после обработки в первой батарее и отжима от избытка щелочи обработать относительно крепкой к-той, чтобы pH массы не был значительно выше 2, выдержать массу в этом р-ре некоторое время, а затем вводить ее во вторую батарею, а по выходе из последней снова промыть. Массу можно непосредственно после выхода из первой батареи промыть, а затем обработать к-той, как описано выше. И. Э.

56811 П. Разделение аминокислот. Блок (Amino acid separation. Block Richard J.). Канад. пат. 499610, 2.02.54

Для отделения полиаминокислот от моноаминокислот готовят р-р белкового гидролизата с pH несколько выше 6,5, содержащий минер. к-ту и аминокислоты в виде солей последней. Пропускают этот р-р через катионообменную смолу, которая связывает катион солей и повышает кислотность р-ра, не повышая заметно содержание в нем ионов металлов. Смола перед употреблением обрабатывается водородом. Жидкость, проходящая через слой смолы, имеет pH ниже первоначального. Жидкость пропускают через смолу до получения pH 2,5—3,0, а затем ее отделяют от смолы. Последнюю промывают водой, обрабатывают р-ром сильной к-ты, чтобы выделить сорбированные полиаминокислоты, и отделяют смолу от жидкости. Отделение сорбированных полиаминокислот от смолы можно производить также обработкой р-ром аммиака. В качестве катионообменной смолы можно применить водонерастворимую сульфированную фенолформальдегидную смолу. Для отделения гистидина от лизина и аргинина смолу с сорбированными лизином, аргинином и гистидином обрабатывают р-ром аммиака в кол-ве, несколько превышающем кол-во, эквивалентное гистидину, с тем, чтобы освободить сорбированный гистидин, не выделяя лизин и аргинин. Отделяют р-р гистидина от смолы. И. Э.

56812 П. Способ получения аминокислот. Бернарди (Process for the manufacture of amino acids. Bernardi Bominic J.) [Interchemie Corp.]. Канад. пат. 500170, 23.02.54

Способ выделения гистидина, лизина и аргинина из белкового гидролизата, содержащего эти и другие аминокислоты, состоит в том, что гидролизат доводят до pH 8 и пропускают через ионообменный материал, в ко-

тором задерживаются лизин и аргинин, а другие аминокислоты остаются в вытекающем р-ре; последний доводят до pH 6 и пропускают через другой ионообменный материал, в котором задерживается гистидин. Ионообменные материалы промывают разб. солевым р-ром и выделяют из первого промывного р-ра лизин и аргинин, а из второго — гистидин. В случае гидролиза к-той гидролизат перед подведением pH освобождают от аммиака. И. Э.

56813 П. Выделение глутаминовой кислоты и бетаина из органических отходов. Нис, Беннетт (Recovery of glutamic acid and betaine from organic wastes. Nees Alpheus R., Bennett Arthur N.) [The Great Western Sugar Co.]. Канад. пат. 499697, 2.02.54

Для получения более конц. р-ра аминокислотных соединений из загрязненных разб. р-ров, полученных из белоксодержащего органич. материала, содержащего аминокислотные соединения вместе с ионизированными неорганич. и (или) органич. соединениями, разб. р-р пропускают через слой гранулированного органич. ионообменного материала, насыщенного ионами водорода. Из вытекающей жидкости отделяют часть, обогащенную аминокислотными соединениями. Вытекающую жидкость можно разделить на несколько фракций в зависимости от их обменного состава: кислую фракцию с низким содержанием азота и золы, фракцию с малой зольностью и большим содержанием азота и фракцию, несколько обогащенную азотом и с несколько меньшим содержанием золы по сравнению с исходным разб. р-ром. Прекращают процесс, когда вытекающая жидкость мало отличается от поступающей. Ионообменный материал регенерируют обработкой кислыми р-рами, включая вышеуказанную кислую фракцию. И. Э.

56814 П. Способ производства заменителя кожи. Вернер (Verfahren zur Herstellung von Austauschwerkstoffen für Leder. Werner Karl) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 896635, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2315 (нем.)]

На ткань наносят клеящий состав, который может содержать пластификаторы и мягкие смолы, а также эмульсии из синтетич. смол и нитроцеллюлозные р-ры. Состав наносят так, чтоб поверхность ткани была гладкой, но чтобы ткань не пропитывалась. Затем наносят с одной или двух сторон покрытия на основе суперполиамидов. И. Э.

56815 П. Гибкий кожеподобный листовой материал. Сикрист (Flexible leatherlike sheet material. Secrist Horace A.) [The Kendall Co.]. Пат. США 2697048, 14.12.54

Патентуемый материал имеет гладкую, кожеподобную поверхность и представляет сетчатую структуру, образованную хлопковыми волокнами, скрепленными каучуковым составом в кол-ве 20—75% от веса материала. Волокна имеют искусственно сделанные петли, изгибы и завитки. Внутри структуры имеются пустоты, составляющие 38—87% по объему. С. Б.

56816 П. Метод нанесения покрытий из пластических масс на кожу. Хейген (Plastic-coated leather and method of making same. Hagen R.). Англ. пат. 699755, 18.11.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 3, 111—112 (англ.)]

Описан метод получения покрытий с высокой адгезией к натуральной и искусств. коже путем нанесения тонких слоев нагретых термопластичных, соответственно пластифицированных смол, напр. поливинилхлорида, с последующей холодной запрессовкой, при условии предохранения кожи от разрушения под действием тепла. К. Б.

См. также: 54145, 54160, 54606, 54622, 54626, 54627, 54825, 55706, 55811, 56212, 56322, 56607; 16159Бх, 16162Бх, 16180Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

56817. Дешевая тяжелая вода. Рей (Cheap heavy water. Rae Howard K.), Chem. in Canada, 1955, 7, № 10, 27—32 (англ.)

Приведены возможные потребности Канады в D_2O к 1970 г., цены на D_2O и некоторые свойства D_2O. Рассмотрены источники получения и разобраны возможные процессы концентрирования D_2O, из них подробно: дистилляция воды и водорода и р-ции хим. обмена. Библ 17 назв. В. Ш.

56818. Методы и установки для получения тяжелой воды. Гофман (Verfahren und Anlagen zur Herstellung von schwerem Wasser. Hofmann H.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, 27, № 10, 607—608, 609 (нем.)

Описаны способы получения D_2O и приведены расчетные, технологич. и технико-экономич. данные для 3 установок в США, работающих по методу дистилляции, и одной по методу H_2/H_2O-обмена с окончательным концентрированием D_2O посредством электролиза. Приведены упрощенные схемы установок для обогащения D_2O разгонкой, H_2/H_2O-обменом, а также схема установки для получения D_2O посредством низкотемпературной дистилляции H_2. В. Ш.

56819. Очистка адсорбентами. Рипе (Zur Reinigung mit Adsorptionsmitteln. Riepe Wilhelm), Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 1, 8—11 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Обзор. Описаны методы получения, регенерации, свойства и области применения промышленных адсорбентов; активированных углей (АУ), активных и активированных глин, отбеливающих земель, силикагеля и кизельгура, механич. смесей адсорбентов различных типов, а также химически связанных комплексных адсорбентов (осушающих агентов). К числу смешанных адсорбентов относятся: АУ с примесью кизельгура — «силикарбон»; АУ с примесью $CaCl_2$ — «карбогель»; «карбоалюмогель», получаемый пропиткой древесной муки 22,5%-ным $Al_2(SO_4)_3$ и обугливанием при 400° или внесением порошка древесного угля в р-р $Al_2(SO_4)_3$, обработкой р-ром NH_3 и сушкой промытого осадка при 60—70°; алюмогель с добавкой окислов металлов, кизельгура, АУ, отбеливающей земли; боксит с АУ и др. Библ. 23 назв. Н. К.

56820. Получение отбеливающих глин из палеогенных бентонитовых глин. Войку (Contribuţii la obţinerea unui pămînt decolorant din argile bentonitice paleogene. Voicu O.), Petrol şi gaze, 1954, 5, № 11, 471—474 (рум.; рез. русс.)

Использование глин в природном состоянии для обесцвечивания и полимеризации крекинг-бензина, а также для обесцвечивания парафина, не привело к положительным результатам. Опыты по активированию глин при помощи HCl или H_2SO_4 при кипячении и продувке воздуха в течение 3 час. показали значительное увеличение их обесцвечивающих свойств. Стабильность крекинг-бензина, рафинированного в парообразном состоянии активированными глинами, составляет 1,5 месяца. Приведен хим. состав бентонитовых глин, залегающих близ нефтеперегонных з-дов РНР. Я. М.

56821 П. Процесс концентрирования изотопов. Райт (Process for the concentration of isotopes. Wright Charles Alfred Holstead) [The U. S. Atomic Energy Commission]. Пат. США 2695268, 23.11.54

Патентуется улучшенный процесс концентрирования

D_2O, состоящий в электролитич. фракционировании щел. электролита, при котором большая часть электролита на каждой ступени разлагается на смесь D_2, H_2 и O_2, содержащую H_2O и D_2O в форме жидкости и пара. Улучшение процесса состоит в осушении этой газовой смеси твердым щел. осушителем, причем образуется водн. р-р осушающего агента. Затем этот р-р прибавляют к той ступени, в которой содержание D_2O приблизительно эквивалентно содержанию D_2O в р-ре. В. Ш.

56822 П. Получение катализаторов. Белявский (Production of catalysts. Bielawski Mitchell S.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2704747, 22.03.55

Твердый катализатор приготовляют смешением (в %): полифосфорной к-ты 50—75, диатомовой земли 15—49,5 и Co_2O_3 0,5—10 при 10—232°, полученную смесь формуют в кусочки, сушат при 93—260°, а затем в течение 0,25—10 час. прокаливают при 260—550°. В. У.

56823 П. Гель, состоящий из окиси цинка, окиси алюминия и окиси молибдена (Zinc-alumina-molybdena gel) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 161614, 9.02.53

Усовершенствован метод приготовления катализаторов для углеводородных превращений (описанный в патенте № 160696), согласно которому Al взаимодействует с нерастворимым в воде спиртом, образуя алкоголят, пептизируемый (пептизирующим агентом) в неводн. р-рителе; полученный р-р гидролизуют для получения чистого гидрозоля Al_2O_3 и после отстаивания отделяют спиртовой слой (спирт при этом возвращается в цикл). Улучшения заключаются в том, что гидрозоль смешивают с р-ром, содержащим Zn (свободным от многовалентных ионов), получая однородный смешанный золь, который, в свою очередь, смешивают с р-ром $(NH_4)_2MoO_4$. Образующийся гель содержит окись Mo на основании из окиси Zn и окиси Al. Его сушат и получают катализатор с совершенно однородной структурой. Л. Х.

56824 П. Способ получения частиц, состоящих из активированного угля. Драйден, Мак-Ки (Verfahren zur Herstellung von aus chemisch aktivem Kohlenstoff bestehenden Körpern. Dryden Ian Gordon Gumming, McKee James Hunter) [C. U. R. A. Patents Ltd]. Пат. ФРГ 911256, 13.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1817 (нем.)]

Частицы, состоящие из хим. активированного угля, получают обугливанием формованных тел из угля или смеси угля с другими С-содержащими в-вами. В качестве исходного материала применяют тонкоизмельченные С-содержащие в-ва с величиной агглютинации 5—15, к которым примешана пептизированная смесь (ПС) угля и амина. Формованные тела нагревают для обугливания в неокисляющей атмосфере при 470—600°, чтобы получаемые частицы заметно не увеличивались в объеме. ПС готовят таким образом, чтобы в ней почти весь амин был абсорбирован С-содержащими частицами, пептизированными амином. Действие амина может быть ускорено нагреванием. Можно применять амины алифатич., ароматич. и смешанного строения, а также гетероциклич. основания с 5- или 6-членным гетероциклич. кольцом, содержащим 1 атом N, напр., *n*-пропиламин, изопропиламин, α-метилпропиламин, *n*-амиламин, *n*-додециламин, аллиламин, этилендиамин, пропилендиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, бензиламин, моно-, ди- или триэтаноламин, *n*-оксиэтиленамин, пиридин, пиперидин, хинолин, пиррол или пирролидин. Можно применять большой избыток амина, при котором исходная смесь будет представлять жидкую дисперсию. Такую дисперсию можно получать также экстрагированием амином С-содержащих материалов. В. У.

56825 П. Люминесцентный материал (Luminescent material) [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 162519, 5.05.55

Материал состоит из прокаленной смеси в-в, содержащих Zn, P, Si, O и активатор Mn в молярных отношениях: $ZnO : SiO_2$ от 2,2 : 1 до 1 : 1; $MnO : ZnO$ от 1:200 до 1 : 5; $P_2O_5 : ZnO$ от 1 : 400 до 1:10. Люминесцирующий продукт р-ции устойчив при комнатной т-ре и имеет максимум излучения в пределах 6000—6200 Å. Б. Г.

56826. П. Способ получения люминесцентных веществ (Procédé de préparation de substances luminescentes) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1077730, 10.11.54 (Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 956 (франц.)]

Чтобы приготовить люминесцентный фтор-хлорфосфат Ca, активированный Mn и Sb, со строением апатита, получают сначала фторгидроксиапатит Ca, содержащий Mn и Sb, при помощи хим. взаимодействия в водн. среде соединений, содержащих Ca, F, Mn и Sb и фосфатные группы (или по крайней мере два из этих элементов или групп этих элементов). Полученный продукт обрабатывают HCl (к-та) при высокой т-ре или смешивают с $CaCl_2$ и затем смесь нагревают при высокой т-ре. Ю. М.

56827 П. Усовершенствование люминесцентных веществ (Perfectionnements aux substances luminescentes) (Cie des Lampes.]. Франц. пат. 1077637, 10.11.54 [Chimie. et industrie, 1955, **74**, № 5, 956 (франц.)]

Люминесцентные в-ва получают нагреванием чистого ZnS (или в смеси с CdS) с активирующей Cu (преимущественно в виде $CuCl_2$ в кол-ве 0,05—0,5 вес.%) и флюсом, состоящим из чистого фосфата Na или NH_4, или в смеси с NH_4Cl. Ю. М.

56828 П. Метод и аппаратура для радиевого покрытия. Фордайс, Ру (Method and apparatus of radium coating. Fordyce Rufus G., Rugh Clifford J.) [Luminous Processes, Inc.]. Пат. США 2716076, 23.08.55

Для нанесения содержащего Ra люминесцентного материала (ЛМ) или подобного дорогого покрытия на стрелки часов и другие детали большое кол-во этих деталей укрепляют на общем основании, чтобы покрываемые поверхности находились в общей вертикальной плоскости. Вертикальную поверхность деталей покрывают ЛМ и помещают основание так, чтобы верхняя граница частей покрываемых деталей соответствовала верхней кромке вертикальной покрывающей поверхности. Эти детали двигают горизонтально до соприкосновения с покрывающей поверхностью, далее качают основу и детали, чтобы привести в соприкосновение выпуклые части деталей с этой поверхностью, затем меняют движения основы на обратные и отделяют детали с этой поверхности. В. Ш.

56829 П. Способ серебрения поверхности. Остерхаут, Бол (Verfahren zum Oberflächen-Versilbern. Oosterhout Gerard Willem van, Bol Arie) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 926459, 18.04.55

На предмет, предварительно нагретый до 150—200°, наносится твердый лактат или бутират Ag. При этом соль плавится и равномерно распределяется по покрываемой поверхности. После этого изделие нагревается до 300—500°. Преимуществами данного способа серебрения являются применение твердых хорошо сохраняющихся солей Ag, возможность получения толстых слоев и лучшее (по сравнению с другими способами) их качество. Последнее объясняется первичным выделением металлич. Ag непосредственно на поверхности покрываемого изделия, а не в слое расплавлен-

ной соли, что обеспечивается предварительным нагреванием изделия до т-ры, при которой происходит разложение Ag-соли. Описанный способ может применяться для нанесения серебряных Ag-слоев на стекло, керамику и пластмассы при изготовлении конденсаторов и полупроводниковых сопротивлений, а также для декоративных целей. С. К.

См. также: Катализаторы 53977, 55520, 55560, 55772. Люминофоры 53779, 54984

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

56830. **Химия в металлообработке.** С л а в и н Д. О., Химия в школе, 1956, № 2, 9—19

56831. **Коррозия и финская химическая промышленность.** Т и к к а н е н (Korroosiokysymys kemian teollisuudessamme. T i k k a n e n M. H.), Tekn. kemian aikakausilehti, 1956, 13, № 3, 75—76 (фин.; рез. англ.)

Кратко изложен доклад автора, прочитанный им на 1-м Национальном конгрессе хим. пром-сти.

56832. **Электрохимические свойства электродов-монокристаллов. I. Коррозия монокристалла железа, вызываемая при контакте с оловом.** Б а к, Л е й д х е й с е р (Electrochemical properties of single crystal electrodes. I. The corrosion of single crystals of iron as it is influenced by contact with tin. B u c k W. R o g e r, III, L e i d h e i s e r H e n r y, J r), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 748—749 (англ.); diskuss. 749 (нем., англ.)

Путем измерения выделяющегося водорода в различных органич. и неорганич. к-тах изучалась коррозия отдельных участков поверхности полированных цилиндрич. и сферич. монокристаллов железа Армко. Различные плоскости кристаллич. решетки Fe ведут себя как различные металлы. Оказалось, что грань (111) корродирует наиболее сильно, а грань (100) наиболее слабо. Грань (321) в деаэрированной 0,2 *M* лимонной к-те при 20° корродирует в 2,6 раза быстрее грани (100), а при т-ре кипения соответственно в 1,8 раза быстрее. Скорость коррозии для (321) больше, чем для (100), когда обе грани находятся в контакте с поликристаллич. Sn. Отношение потери веса Sn к потере веса Fe для пары Fe (100) — Sn больше, чем для пары Fe (321) — Sn. Н. Х.

56833. **Необратимые электродные потенциалы металлов в растворах фтористоводородной кислоты.** К у р т е п о в М. М., Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, № 5, 221—226

Измерены потенциалы *E* 29 чистых металлов в р-рах HF. По отношению к водородному электроду *E* металлов I, V, VI и частично VIII групп были положительными, у остальных металлов — отрицательными. По отношению к области равновесных потенциалов *E* Cu, Ag, Au, Ga, In, Pt, Pd были отрицательными. *E* Mg, Al, Si, Bi, Cr, Fe, Ni — положительными, *E* остальных металлов близки к значениям равновесных потенциалов. Отмечено заметное влияние конц-ии HCl (к-та) лишь у Mg, Ti и Al. Изменения *E* во времени наблюдались у Au, Mg, Al, Nb, Sb, Mn, Fe, Pd, Pt и металлов VI группы. А. Ш.

56834. **Пассивность и химическая стойкость нержавеющей стали.** Б а х м а н (La passivité et la résistance chimique de l'acier inoxydable. B a c h m a n n P i e r r e), Schweiz. techn. Z., 1954, 51, № 50, 809—813 (франц.)

Изложена теория защитной пленки и электронная теория пассивности металлов. Указано влияние легирующих элементов Cr, Ni, Mo, Ti на физ. и хим. свойства аустенитных нержавеющих сталей типа 18/8. Описаны причины и виды коррозионного разрушения стали, влияние термич. обработки, полировки и пассивации в HNO_3 на увеличение ее стойкости. Приведены данные по коррозионной стойкости стали 18/8 и 18/8 с Mo в различных окислительных и восстановительных средах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 41923. Я. М.

56835. **О механизме образования ржавчины на чистых и покрытых краской железных изделиях.** Б у к о в е ц к и й (Ueber den Mechanismus der Rostbildung an blanken und mit Anstrichstoffen versehenen Eisengegenständen. B u k o w i e c k i A.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, 21, № 4, 121—133 (нем.; рез. франц.)

Рассматривается механизм коррозии Fe, покрытого слоем краски, под действием влаги, солевого р-ра, атмосферы. Дан обзор некоторых свойств различных красок — их способности набухать и поглощать влагу, O_2, соли. А. Ш.

56836. **Исследование пористости железа и его окислов. К вопросу о коррозии железа.** Г р а у э (Untersuchungen über die Porosität des Eisenoxyds und des Eisens I. Ein Beitrag zur Korrosionsfrage des Eisens. G r a u e G e o r g), Werkstoffe und Korrosion, 1954, 5, № 5, 161—167, Beilage S. 1 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается методика и результаты исследования пористости Fe и его окислов. Чтобы отличить макро- и микропоры от «атомарных» пор, данные по плотности, полученные с помощью пикнометра с ксилолом, сопоставлялись с результатами радиометрич. измерений. Превышение «плотности» по содержащему эманацию воздуху над плотностью по ксилолу указывает на наличие «атомарных» пор, недоступных для больших молекул ксилола. Полученные результаты и литературные данные приводят к следующему. По существующим воззрениям при окислении Fe образование окисной пленки определяется диффузией ионов Fe через слой окиси к границе с воздухом. Показано, что при т-ре $>800°$ преимущественное значение имеет диффузия кислорода через пленку окиси, что связано с разрыхлением решеток Fe и его окислов. Диффузия в исследованных телах при различных т-рах основана на физически различных процессах, что и приводит к различным зависимостям скорости коррозии от т-ры и времени. Ф. Л.

56837. **Влияние относительной влажности воздуха на скорость электродных процессов, протекающих на меди под тонкой пленкой электролита.** Р о з е н ф е л ь д И. Л., Ж и г а л о в а К. А., Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, № 5, 216—220

Исследована кинетика катодного и анодного процесса на Cu, покрытой тонкой пленкой 0,1 н. р-ра NaCl, в условиях различной относительной влажности (ОВ) при помощи поляризационных кривых. Показано, что снижение ОВ с 98 до 66% сопровождалось возрастанием скорости катодного процесса, особенно при диффузионном механизме, и лишь незначительно влияло на скорость анодного процесса (если только не наступала пассивация). Первый эффект авторы объясняют уменьшением толщины пленки электролита вследствие ее частичного высыхания, подтверждая это заключение непосредственными измерениями. Делается общий вывод, что понижение ОВ может вызвать увеличение

скорости атмосферной коррозии, хотя одновременно с этим вероятность возникновения коррозионного процесса уменьшается. А. Ш.

56838. **Влияние температурного фактора на скорость коррозии металлов в электролитах. Герасимов В. В., Акимов Г. В., Розенфельд И. Л.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 12—15

Изучено влияние т-ры на скорость коррозии (СК) на некоторых моделях коррозионных элементов Fe = = Zn и Mn = Cu и на реальном микроэлементе сплава Zn + 0,92% Fe. Увеличение СК (мерой которой служила сила тока коррозионной пары) при повышении т-ры наблюдалось лишь в тех случаях, когда изменялись условия протекания процесса, ограничивающего общую скорость, и было выражено тем сильнее, чем степень такого контроля полнее. При различных видах катодного контроля в наибольшей степени с т-рой возрастает СК, ограниченной скоростью ионизации кислорода, в наименьшей — скоростью диффузии окислителя. А. Ш.

56839. **Борьба с коррозией конденсаторной системы котельной. Фейтсма** (Bestrijding van corrosie in het condensaatsysteem van het ketelhuis. Feitsma R.), Electro-techniek, 1956, 34, № 2, 30—33 (голл.; рез. англ.)

56840. **Коррозия материалов, применяемых в технике водоснабжения. Хенке** (Corrosion and materials in the water works field. Henke R. W.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 13, 508—510 (англ.)

Популярная статья. Г. К.

56841. **Коррозионностойкие материалы для водопроводных труб и для дренажа химических отбросов. Джиллет** (Corrosion resisting materials in plumbing and drainage for chemical wastes. Gillet R. T.), J. Instn Sanit. Engrs, 1955, 54, № 3, 202—235 (англ.)

Отмечается возможность применения нового композиционного материала, состоящего из стеклянного волокна и полиэфирной смолы, стойкого в к-тах, за исключением сильных окисляющих к-т, при т-рах до 120°, но ограниченно стойкого в ряде органич. р-рителей и щел. р-рах. Теплостойкость полиэтиленовых труб может быть повышена путем облучения полиэтилена в ядерном реакторе. Остекление чугунных труб производится путем погружения труб в расплавленное стекло или напылением стекла. В последнее время применяют трубы, изготовленные из инертного волокна, пропитанного пеком. Излагаются свойства и область применения водостойкого, силикатного и латексного цементов и различных видов цементов на основе смол, замазок и битумов. Описаны свойства материалов, применяемых для изготовления обкладок. Е. З.

56842. **Материалы для газовых турбин. Саттон** (Materials for gas turbines), Metallurgia, 1954, 50, № 299, 131—134 (англ.)

Описываются материалы, применяющиеся для изготовления деталей газовых турбин. К этим материалам предъявляются требования стойкости к окислению, коррозионному воздействию других сред при 750°, а также возможность изготовления из них сложных поковок. В частности, эти материалы должны иметь относительное удлинение при 750° и нагрузке 465 *кг/см²* ≤ ≤ 0,1%. Этим требованиям отвечают сплавы нимоник 80 и нимоник 80А (80% Ni и 20% Cr без добавок или с небольшими добавками Ti и Al). Лучшими свойствами в отношении рабочей т-ры, чем приведенные сплавы, обладает сплав нимоник 90, содержащий, помимо Ni и Cr, 20% Co. Стойкость сплавов типа нимоник к резким сменам т-ры позволяет применять эти сплавы для изготовления лопаток, камер сгорания и других деталей турбин. Для изготовления направляющих перегородок сопла применяют сплавы на основе Co, содержащие ~30% Cr и 6% W. Для изготовления рабочих лопаток применяют сплав, содержащий ~19% Cr, 12% Ni, 45% Co и небольшие добавки других элементов. Большое применение при изготовлении газовых турбин нашли аустенитные стали, особенно типа G 18B. Направляющие лопатки изготовляют в виде точного литья из высоколегированных сталей типа H. R. Crown Max и др. В аэротурбостроении для изготовления роторов, дисков, лопаток компрессоров находят также широкое применение деформируемые Al-сплавы. Для других изделий применяют литые Al- и Mg-сплавы. М. К.

56843. **Нержавеющая сталь, применяемая в различных отраслях химической промышленности (3). Часть II. Сугибаяси** (各種化學工業における不銹鋼・(3). II. 杉林和夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, 17, № 7, 287—289 (япон.)

Изучение влияния добавки Sn (0,1—1%) на коррозионную стойкость (КС) малоуглеродистой и 13%-ной Cr-стали, в CH_3COOH различной конц-ии (5—96%) при т-ре кипения и в течение 21 дня при комнатной т-ре показало, что КС стали в этих р-рах повышается. В кипящей CH_3COOH углеродистая сталь, содержащая 0,5% Sn, более устойчива, чем Cr-сталь. Добавка к Cr-стали 0,3% Sn вызывает значительное повышение ее КС. При комнатной т-ре Cr-сталь, легированная Sn, почти не корродировала в 10%-ной CH_3COOH в течение 10 дней. Отмечается, что сталь, содержащая Sn, обладает пониженной ударной вязкостью. Cr-сталь с добавкой Sn может быть использована для изготовления резервуаров и другого оборудования, работающего в условиях воздействия CH_3COOH. Часть I см. РЖХим, 1954, 47132. Е. З.

56844. **Сплав циркония для водяных систем. Томас, Форшер** (A zirconium alloy for water systems. Thomas D. E., Forscher F.), Mater and Methods, 1955, 42, № 6, 115—117 (англ.)

56845. **Причины коррозии. II. Грубич** (Ursachen der Korrosion. II. Grubitsch Heribert), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 1, 9—25 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзорная статья, посвященная коррозионным процессам в системе металл — р-р к-ты. Библ. 422 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 5716. Ю. Ш.

56846. **Влияние примесей на коррозионную стойкость алюминия. Бреннер, Фаллер, Хёфлер** (Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium. Brenner P., Faller F. E., Höfler E.), Aluminium (DFR), 1956, 32, № 1, 6—12; № 2, 64—70 (нем.)

Проведено исследование влияния на коррозионную стойкость Al примесей Cu, Zn, Fe и Si. Из Al 99,98%-ной чистоты отливались образцы с добавками вышеназванных элементов, как в отдельности, так и в их сочетании — всего 23 варианта. Коррозионная стойкость Al определялась по изменению механич. свойств образцов, по изменению прочности и удлинения. Коррозионная стойкость отдельных сплавов была изучена при длительных испытаниях: 1) в атмосферных условиях и в лаборатории: а) при перемешивании в 3%-ном р-ре NaCl + 0,1% H_2O_2; б) при переменном погружении образцов в тот же р-р NaCl с последующей сушкой (25 мин.) на воздухе. Приведенные для сравнения показатели на прочность и удлинение для всех вариантов образцов до воздействия агрессивной среды показывают, что прочность образцов, исключая цинксодержащую пробу, увеличивается с увеличением кол-ва добавок и соответственно падает показатель удлинения. Примесь Zn до 0,34% (отдельно или в комбинации с другими компонентами) практически не влияет на проч-

ность. Образцы в гомогенизированном состоянии с повышением содержания Si имеют повышенную прочность. Сравнение коррозионной стойкости Al, легированного различными добавками после испытаний в указанных выше условиях, показало, что наибольшей коррозии подвержены образцы в лабор. условиях при перемешивании в 30%-ном р-ре NaCl + 0,1% H_2O_2. Приведены данные макро- и микроскопич. исследования Al образцов с примесями Cu, Zn, Fe и Si до коррозии и после коррозионных испытаний в атмосферных условиях и в лабор. в 3%-ном р-ре NaCl. Установлено, что вид коррозии и глубина коррозии зависят от характера коррозионных испытаний и примесей, содержащихся в образце. Равномерная коррозия образцов наблюдалась при атмосферных испытаниях, причем между образцами 99,98%-ной чистоты и сильно легированными образцами нет существенной разницы. При испытаниях образцов с различными примесями при переменном погружении и при перемешивании отмечены глубокоидущие трещины и язвинки на поверхности и кромках образцов. Увеличение содержания Cu и Fe усиливало точечную коррозию (до появления дыр). Присутствие интерметаллич. соединений (Al_3Fe, Al_2Fe_3Si) усиливало скорость коррозии благодаря возникновению местных гальванопар. Микроанализ показал, что коррозия частично протекает по границам зерен Al. Al 99,98%-ной чистоты оказался наиболее коррозионностойким. Добавка Zn к Al до 0,5% не изменяет коррозионной стойкости сплава. Наибольшие влияния на коррозионную стойкость оказывают примеси Cu даже в незначительных кол-вах. С увеличением содержания Cu прочность образцов падает, коррозия увеличивается, Fe оказывает относительно меньшее влияние на коррозионную стойкость, чем Cu. Влияние Si еще менее значительно, чем Fe. Т. Ф.

56847. **Влияние титана и бора на химическую стойкость рафинированного алюминия.** Дьенеш-Холло (L'influence du titane et du bore sur la résistance chimique de l'aluminium raffiné. Gyenes Hollo Marie), Corros. et anti-corros., 1956, **4**, № 2, 47—52 (франц.)

Исследование влияния добавок Ti и B как в отдельности, так и совместно на коррозионную стойкость (КС) чистого Al (состав (в %): Al 99,9, Fe 0,003 и Si 0,005) в 25%-ной HNO_3, 20%-ной H_2SO_4 при 20°, в 5%-ном NaOH и 10-ной HCl (к-та) показало, что добавка Ti от 0,01 до 0,58% не оказывает какого-либо заметного влияния на КС Al в указанных четырех средах. Добавка Ti к обычному Al, содержащему (в %): Fe 0,3—0,6 и Si 0,23—0,26, заметно уменьшает КС, в особенности в HCl. Но так как в исследованных металлах содержание Fe растет одновременно с увеличением содержания Ti, то снижение КС Al обусловливается не столько наличием Ti, сколько Fe (0,26—0,59%). Добавка B в кол-ве 0,01—0,98% не сказывается на КС чистого Al в NaOH и H_2SO_4. Незначительное уменьшение КС наблюдается при наличии 0,01% B, однако оно не растет с увеличением содержания B. В заметно уменьшает КС Al в HNO_3 и в HCl (к-та). В 25%-ной HNO_3 действие B аналогично действию Cu. В 10%-ной HCl оно меньше, чем действие такого же кол-ва Cu или Fe. В обычном Al имеет место одновременное действие Fe и B, вследствие этого КС Al значительно снижается во всех испытанных средах. При добавке 0,1% B к чистому Al КС его в большинстве агрессивных сред выше, чем у Al 99,5%-ной чистоты. Изучение совместного влияния Ti + B показало, что уменьшение КС чистого Al обусловливается наличием B. В сплавах, содержащих небольшое кол-во B (0,02%) и в 8 раз большее кол-во Ti, показатели коррозии незначительны. Эти сплавы ведут себя аналогично сплавам без Ti, и КС зависит только от добавок B. При добавке Ti + B к обычному Al отрицательного влияния B не обнаруживается, так как в этом случае коррозия обусловливается в основном Fe (0,67—0,70%). Я. М.

56848. **Ртуть как причина возникновения необычных явлений коррозии.** Фрейтаг (Quecksilber als Ursache ungewöhnlicher Korrosionsvorgänge. Freitag R.), Energie und Technik, 1954, **6**, № 7, 162 (нем.)

Описаны случаи коррозии металлич. деталей, вызванных парами ртути. Для борьбы с капельками Hg, попадающими в щели между досками пола или настила, рекомендуется посыпать пол тонким слоем Al-порошка. П. Ф.

56849. **Влияние воздуха на коррозию металлов хлором при высокой температуре.** Цейтлин Х. Л., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 229—236

Рассматривается влияние воздуха на коррозионную стойкость различных металлов в Cl_2 при 130—740°. Лабор. испытаниями установлено, что влияние воздуха на скорость коррозии (СК) в Cl_2Fe, стали, чугуна, Pb и Ni незначительное. Воздух резко повышает коррозионную стойкость в Cl_2Al. СК Cu при т-ре до 285° в токе Cl_2 с воздухом примерно такая же, как и в Cl_2, а при т-ре $\sim 300°$ СК даже несколько уменьшается. В присутствии воздуха так же, как и при действии одного Cl_2, при небольшом изменении т-ры выше определенного предела, наблюдается резкий переход от практически малой СК Fe, стали, чугуна и Al к очень большой СК. Отмечается соответствие между СК Fe, стали, чугуна, Ni, Pb и упругостью паров соответствующих хлоридов. Сильная коррозия этих металлов в токе Cl_2 с воздухом наблюдается при т-рах высокой упругости паров хлоридов. М. К.

56850. **Отделка нержавеющей стали.** Парет (How to finish stainless steel. Paret Richard E.), Metalwork. Product., 1956, **100**, № 6-7, 231—246 (англ.)

56851. **Металлизация непроводников.** Эльзер (Metallisieren von Nichtleitern. Elser F.), Metalloberfläche, 1954, **8**, № 8A, 126—127 (нем.)

Покрытие непроводников Ag с целью повышения их устойчивости при высоких т-рах осуществляется путем нанесения пасты, содержащей (в *г*): порошка Ag 60, бората Pb 3, нитрата висмута 1,5, фтористого Pb 5,5, лавандового масла 30. Нагрев нанесенных Ag-, а также Au- и Pt-покрытий производится при 600—650°. Нанесение покрытий Ge, In, Ga, Tl, As, Se и Te на стекло и другие неметаллич. материалы производится путем испарения гидридов металлов в высоком вакууме. Покрытия набрызгиванием наносят на непроводники при таких же условиях, как и на металлич. материалы. С целью увеличения толщины полученных металлич. пленок производится гальванопокрытие в слабокислых или слабощел. электролитах. Для утолщения Cu-покрытий применяют ванну, содержащую сернокислой Cu 25 *г/л*, соли Рошеля 10 *г/л*, триэтаноламина 25 *мл/л*. Электролиз ведется при *D* 0,3 *а/дм²* в течение 15 мин., после чего изделия переносят в обычную кислую Cu-ванну. Подслой Ag осаждают в ванне, в состав которой входит $AgNO_3$, NaCN и KNO_3. Серебрение осуществляют при перемешивании электролита. *D* составляет 0,5 *а/дм²*, т-ра $\geq 25°$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 42039. Е. З.

56852. **Горячее цинкование. Часть III.** Фрейжер (Hot dip galvanizing. Part three. Frazier K. S.), Steel, 1954, **134**, № 10, 138—139 (англ.)

Рассматриваются влияние состава стали, подготовки поверхности перед цинкованием на качество покрытий и технология нанесения покрытий. Часть II см. РЖХим, 1956, 8733. Е. З.

56853. **Влияние хроматной пассивации на коррозионную стойкость цинковых покрытий в парах воды при**

атмосферном давлении. Федуркин В. В., Друц Е. Г., Соломина Е. П., Материалы по обмену передовым опытом и науч. достиж. в мед. пром-сти, 1955, № 6, 22—26

В целях проверки целесообразности применения пассивации Zn-покрытий толщиной 35—40 μ на деталях автоклавов, испытания покрытий велись в парах воды при различных т-рах и атмосферном давлении. Цинкование производилось в сернокислых ваннах с добавкой «нафталиндисульфокислоты» и без нее, пассивация — в р-ре (в *г/л*): CrO_3 100, H_2SO_4 3(1), т-ра комнатная, продолжительность 5 сек; в р-ре $K_2Cr_2O_7$ 150, H_2SO_4 6 (2), т-ра комнатная, время 5 сек. Пассивация производилась последовательно в р-ре (1) и в р-ре (2). Испытания при 20—100° в течение 100 суток по циклам: 8 час. над кипящей водой, 16 час. в среде конденсирующегося пара. Испытания показали, что пассивация Zn-покрытий повышает их коррозионную стойкость в парах воды при повышенной т-ре только на короткое время. При продолжительном пребывании Zn-покрытий в указанных условиях пассивация не дает эффекта. Н. О.

56854. Обработка поверхности бетона для предотвращения коррозии. II. Киситани (コンクリート-表面の防蝕處理. II- 岸谷孝一), **建築技術**, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1955, **50**, 50—56 (япон.; рез. англ.)

Обзор. Материалы, предназначенные для защиты бетона от коррозии в зданиях и сооружениях, и способы их применения. Часть I см. РЖХим, 1956, 45608. В. Л.

56855. К вопросу о влиянии хлоридов на скорость сульфатной коррозии портландцемента. Кинд В. В., Цемент, 1956, № 1, 3—6

Рассматривается влияние хлоридов Na, Mg и Ca на скорость сульфатной коррозии портландцемента (П) на основании данных, полученных при испытаниях образцов П в р-рах Na_2SO_4 и $CaSO_4$. Показано, что при значительных конц-иях хлоридов $MgCl_2$ замедляет сульфатную коррозию П гораздо сильнее, чем NaCl. При незначительной конц-ии хлоридов $MgCl_2$, наоборот, замедляет сульфатную коррозию П в заметно меньшей степени, чем NaCl, а при очень небольшом содержании $MgCl_2$ наблюдается даже ускорение коррозии. $CaCl_2$ вызывает такое же замедление сульфатной коррозии П, как и NaCl. Увеличение сульфатостойкости П при содержании в р-ре значительных кол-в хлоридов автор объясняет повышением растворимости гидроалюминатов Ca, в результате чего сульфоалюминат Ca начинает кристаллизоваться в жидкой фазе; понижением конц-ии извести в жидкой фазе цементного камня, в результате чего нерастворимые высокоосновные гидроалюминаты переходят в растворимые низкоосновные, образующие сульфоалюминат в жидкой фазе; превращением гидроалюминатов в хлоралюминаты, вследствие чего кол-во образующегося сульфоалюмината Ca уменьшается. М. К.

56856. Пластмассы в борьбе против коррозии в строительстве. Арле (Les matières plastiques dans la lutte contre la corrosion dans le bâtiment. Arlet F.), Corros. et anti-corros., 1955, **3**, № 6, 275—280 (франц.)

В строительном деле пластмассы применяются как защита материалов путем их изоляции от агрессивных сред, влажности и гниения, как заменители дефицитных материалов и как в-ва, обладающие электроизолирующими и другими ценными свойствами. Пластмассы применяются по дереву и бетону в виде покрытий, обкладок, футеровочного слоя и т. д. Листы поливинилхлорида, политена, полиизобутилена наклеиваются на поверхность синтетич. клеями или на замазках. Применяются различные слоистые материалы на основе дерева, бумаги, стеклянного волокна, пропитанные фенопластами, аминопластами, полиэфирами. Из них изготовляют термо- и звуконепроницаемые панели и плитки, идущие на облицовку стен, а также различные строительные детали. Путем пропитки песка фенопластами, аминопластами и кумароновыми смолами изготовляют черепицу. Прозрачные пластины получают из акриловых смол, просвечивающие — из полиэфирных со стеклянным волокном. Для покрытия полов применяют сплошные листы на основе поливинилхлорида. Полы во влажных помещениях хорошо покрывать (на спец. клеях или замазках) плитками, изготовленными на основе асбеста и поливинилхлорида и кумароновых смол. Широко применяются трубы из пластмасс для канализации, газопроводов и водопроводов. Трубы из политена с добавкой небольшого кол-ва сажи стойки к УФ-лучам. Предельная эксплуатационная т-ра для твердого поливинилхлорида 75—77° и для политена 60°. Из полиметилметакрилата и полиэфирных смол изготовляются предметы санитарии, заменяющие фарфор: ванны, умывальные раковины и пр., а также ряд других предметов для оборудования помещений: вентиляторы, оконные рамы и пр. детали. Т. Ф.

56857. Применение покрытий на основе эластомеров в борьбе против коррозии. Ламбер (L'emploi des enduits élastomèriques dans la lutte contre la corrosion. Lambert Ch.), Corros. et anti-corros., 1955, **3**, № 6, 303—306 (франц.)

В последнее время в антикоррозионной технике нашло распространение новое защитное покрытие на основе полимеров хлор-бутадиеного каучука-неопрена. Полимеры растворимы во всех р-рителях и наносятся на металл и бетон в виде многослойного покрытия кистью или методом распыления из пистолета с толщиной пленки 40—75 μ. При обыкновенной т-ре высыхание пленки наступает через несколько часов, но отверждение при этой т-ре проходит медленно. Наилучшие механич. свойства приобретаются при нагреве до 90—100°, хотя пленка, отвердевшая и без нагрева, превосходит по своим физ.-хим. свойствам большинство других защитных пленок. Неопреновые пленки обладают прекрасной хим. стойкостью почти ко всем агрессивным средам, за исключением конц. H_2SO_4, HNO_3 и других окислительных сред (окись хлора, гипохлорит натрия, конц. перекись водорода и др.), они не разрушаются при воздействии HCl и HF к-т, но проницаемы для них. Устойчивы к солнечному свету и переменам погоды и сохраняют свою эластичность в эксплуатационных условиях при 80—120°. Композиции на основе неопрена применялись для покрытия металлич. труб, сточного бетонного желоба, вентиляторов и др. Толщина покрытия 1—2,5 *мм*. Бетонный желоб покрывался по праймеру на основе хлорированного каучука. Трубы через 8 лет продолжали оставаться в прекрасном состоянии, вентиляторы проверялись через 14 месяцев и бетонный желоб через 3 года. Ведется разработка нового эластомера: хлоро-сульфо-полиэтилена, обладающего стойкостью к окисляющим к-там с эксплуатационной т-рой 120—150° и хорошим внешним видом, напоминающим пленки целлюлозных лаков. Т. Ф.

56858. Удлинить срок службы гальванических покрытий. Скотт (More life for plating. Scott F. L.), Steel, 1955, **137**, № 13, 116—117 (англ.)

Указывается, что нанесение органич. прозрачных лаков или эмалей на основе различных смол на гальванич. Zn- или Cr-покрытия предохраняет от коррозии и удлиняет срок их службы. Алкидные смолы можно модифицировать мочевинными или меламинными смолами для ускорения отверждения и улучшения влагостойкости, твердости и стойкости в морских условиях. Фенольные смолы применяются, главным образом, на темных металлах. Виниловые лаки часто применяются для покрытия пищевой тары по фенольным или эпо-

ксидным праймерам. Они отличаются влагостойкостью и стойкостью к абразивным воздействиям. Преимущества покрытия из метакрилатов — прозрачность и бесцветность. Они влагостойки, но непигментированные, не обладают достаточной твердостью. Эпоксидные смолы отличаются своей превосходной стойкостью к химикалиям и р-рителям, эластичностью и стойкостью к удару; широко применяются как грунтовочный слой для алкидных смол, улучшая их коррозионную стойкость и влагостойкость. Т. Ф.

56859. **Оценка качества окраски. Зан** (Scientific paint evaluation. Zahn E. A.), Plating, 1955, 42, № 12, 1525—1526 (англ.)

Рассматриваются вопросы оценки качества лакокрасочных покрытий и методы испытаний. Т. Ф.

56860. **Окраска автомобильных рам. Симс** (Painting auto mouldings. Sims Jim.), Industr. Finish. (Indianapolis), 1955, 32, № 2, 32—34, 36, 38 (англ.)

Автомобильные рамы окрашиваются синтетич. эмалями по грунтовочному слою двумя слоями. Окраска производится из краскораспылителей в электростатич. поле после предварительной очистки и обезжиривания рам парами трихлорэтилена. Сушка производится ИК-лучами при 163°. Металлич. рамы движутся по конвейеру — цепи, где они подвешены на металлич. кольцах. Толщина покрытия после сушки равна 0,038 *мм*. Т. Ф.

56861. **Защита конструкционной стали. Принципы защитной окраски. Дешо** (Principles of protective painting. Dechaux G.), Chemistry and Industry, 1955, № 48, 1535—1541 (англ.)

Рассматриваются основные принципы антикоррозионной защиты окраской. Основную роль играет непроницаемость покрытия, которая связана с порами, образующимися при улетучивании р-рителя и высыхании покрытия, и зависит от следующих факторов: толщины покрытия, природы пигмента, отношения между пигментом и связующим по объему и от р-ций между пигментом и связующим. Непроницаемость покрытия обеспечивает не грунтовочный слой, а промежуточный и верхний. Усиление защитных свойств покрытия достигается также применением пигментов в грунтовом слое, тормозящих процесс коррозии и увеличивающих пассивацию металла. Приводится теоретич. обоснование целесообразности применения пигментов, снижающих скорость коррозии, и кривые, позволяющие производить оценку методов защиты. Т. Ф.

56862. **Графеноль — новый теплопроводный материал для химической аппаратуры. Романушкина А. Е.,** Мед. пром-сть СССР, 1956, № 1, 11—13

Разработан способ получения нового теплопроводного материала — графеноля, химически стойкого во всех средах, за исключением сильных окислителей. Графеноль получается путем двукратной пропитки графита 60—65%-ными р-рами лака этиноль при 18—25° с последующей просушкой при постепенном повышении т-ры до 110°. Для пропитки используется электродный графит с пористостью ≤25%, пределами прочности на сжатие в 280 *кг/см²*, на растяжение 40 *кг/см²* и теплопроводностью 100 *ккал/м час град*. Привес графита после 1-й пропитки 14—17%, после второй 16—18%. При толщине слоя 8—10 *мм* графеноль полностью непроницаем для воды и газообразного азота. А. Р.

56863. **Изучение окисления природного графита.**— (Basic studies in oxidation of natural graphites.—), Corros. Technol., 1956, 3, № 1, 15—17 (англ.)

Изучение процесса окисления различных образцов графита в кислороде при 900° показало, что, как правило, скорость окисления возрастает с уменьшением величины частиц. При различном составе частиц (крупных и мелких, в соотношении, которое принято при изготовлении тиглей) медленное окисление начинается при 400° и скорость его возрастает при более высоких т-рах, сопровождаясь разрушением материала. Т. Ф.

56864. **Соотношение между результатами испытания замедлителей коррозии в лабораторных и производственных условиях. Пурди, Рис** (Correlation of the results obtained with corrosion inhibitors in the laboratory and in the field. Purdy G. E., Ries William J.), Corrosion, 1956, 12, № 1, 33—38 (англ.)

Проведенные лабор. коррозионные испытания при максим. приближениях к условиям работы обычной нефтяной скважины с тремя образцами сырой нефти, в системе нефть — вода — газ, при контроле и регулировании температурного режима и парциального давления газов, показали отсутствие общей зависимости скорости коррозии от процентного содержания рассола в нефти. При добавке в агрессивную среду двух органич. замедлителей коррозии (одного — растворимого в нефти и нерастворимого в воде, другого — растворимого в нефти и диспергированного в воде) уменьшение коррозии достигалось при конц-ии замедлителей 30—90 *мг/л*. Воспроизводимые результаты в прозводственных условиях были получены при конц-ии замедлителей от 20 до 80—100 *мг/л*. Длительные опыты (в течение 2,5 лет) непосредственно в нефтяной скважине показали, что ускоренные коррозионные испытания позволяют выбрать наиболее эффективный в данных условиях замедлитель и его конц-ию. Я. Л.

56865. **Замедлители коррозии газовых холодильников. Деркс** (Corrosion inhibitor in a gas-condensate field. Dirks R. W.), Oil and Gas J., 1954, 52, № 43, 92—93 (англ.)

В газовых холодильниках нефтяной пром-сти имеет место коррозия, особенно верхней части трубчатки. Применение органич. замедлителей коррозии (ЗК) дает прекрасную защиту труб; так напр., применение ЗК на месторождении West Tuleta в течение 7,5 лет снизило разрушение труб почти в 30 раз. Расход ЗК незначителен; после того, как образовалась защитная пленка, его требуется очень малое кол-во (на одной из скважин 1 *л* ЗК применяется на 700 000 *м³* добываемого газа). Г. Ф.

56866. **Упаковка, предохраняющая металлические изделия от коррозии (по американской спецификации). Часть II. Методы упаковки. Шикор Г.** (Die korrosionssichere Verpackung von Metallgegenständen nach den amerikanischen Spezifikationen. II. Teil. Verpackungsmethoden. Schikorr Gerhard), Metalloberfläche, 1955, 9, № 7, 104 (A) — 107 (A) (нем.)

Описаны методы упаковки, применяемые в США с целью предохранения металлич. изделий (МИ) от коррозии. Для предохранения от действия воды и водяного пара промасленное МИ завертывается в специально приготовленную Al-фольгу, затем весь сверток погружается в расплавленный микрокристаллич. воск. Рекомендуется также защита посредством снимающихся пленок: МИ погружается в расплавленную органич. массу, состоящую (в %): смесь ацетилцеллюлозы и бутирата 25, ингибированное масло (касторовое) 50, воск, смола и т. п. 25. Толщина слоя 1—5,2 *мм*. Часть I см. РЖХим, 1956, 41971. С. К.

56867. **Действие нерастворимых органических замедлителей на кислотную коррозию железа. Женни** (L'inhibition de la corrosion acide du fer par les inhibiteurs organiques insolubles. Jenny Robert), Corros. et anti-corros., 1955, 3, № 5, 189—209 (франц.)

Исследовалась зависимость эффективности замедлителей коррозии (ЗК) — меркаптанов и тиофенолов от структуры углеводородного радикала. Испытания проводились в р-рах к-т: 1 н. и 6 н. HCl, 1 н. и 6 н. H_2SO_4,

6 н. H_3PO_4 и 6 н. $HClO_4$ при 60° в продолжении 2 час. на стальных образцах. При испытаниях с образцами одной серии первичные алифатич. меркаптаны 3-метилбутила, гексила, бензила, фенетила и циннамила оказались очень хорошими ЗК в отношении всех исследованных к-т и при всех конц-иях. Вторичный меркаптан октила дал хорошие результаты только в присутствии 6 н. $HClO_4$, третичные меркаптаны не проявили себя, как ЗК. Для тиофенолов были получены хорошие результаты во всех случаях, кроме испытаний в 6 н. HCl (к-та). Испытания с образцами другой серии подтвердили результаты, полученные для первичных меркаптанов. Вторичные меркаптаны проявили себя как ЗК во всех средах, кроме 6 н. HCl (к-та) Меркаптаны третичных амила, гексила, гептила, додецила и тетрадецила оказались хорошими ЗК в 6 н. $HClO_4$, менее эффективно было действие меркаптана третичного гексадецила. Исследование действия алифатич. меркаптанов в зависимости от длины цепи показало, что с увеличением числа атомов С эффективность их уменьшается. Для меркаптанов, содержащих в цепи C_6H_6 ядро, удлинение цепи не уменьшало их эффективности. Замена C_6H_6-остатка нафталиновым оказывала благоприятное действие, которое автор приписывает накоплению в молекуле ЗК сопряженных двойных связей. Введение группы OCH_3 в пара-положение к атому С, с которым связана сульфгидрильная группа, увеличивало эффективность ЗК. Опыты с применением эмульгатора Семульсоль С 105 показали, что в случае меркаптанов действие эмульгатора отрицательное.

О. Б.

56868. **Электрохимическая антикоррозионная защита корпуса судна. Сэно** (船體の電氣防蝕について. 瀬尾 正雄), 船の科學, Фунэ-но кагаку, 1955, **8**, № 12, 40—48 (япон.)

56869. **О высококачественном цинке для электрохимической антикоррозионной защиты судна. Карасима** (電氣防蝕用高純度亜鉛について・唐島實), 船の科學, Фунэ-но кагаку, 1955, **8**, № 12, 49—53 (япон.)

56870. **Коррозия и катодная защита. Джеррард, Рейтер** (Corrosion and cathodic protection. Gerrard J. S., Reiter H.), Power and Works Engng, 1956, **51**, № 596, 53—56 (англ.)

Рассматривая основные принципы применения катодной защиты, автор указывает, что в настоящее время не имеется простых и удовлетворительных методов определения миним. плотности защитного тока. Для неизолированного металла плотность защитного тока изменяется от 1,1 до 161 *ма/м²* в зависимости от характера агрессивной среды. Практически установлено, что для достижения достаточной плотности тока наложенный потенциал должен быть от —0,85 до —1,0 *в* при сравнении с медносульфатным электродом. При наличии сульфатовосстанавливающих бактерий потенциал должен быть не меньше —1,00 *в*. Для анодов чаще всего применяются сплавы Mg, но могут применяться и Zn и Al. Хотя теоретич. выход тока для Mg равен 2200 *а-ч/кг*, а Zn только 820 *а-ч/кг*, но из-за лучшего коэфф. эффективности для Zn цифры эти практически изменяются и составляют соответственно для Zn 1100 и 740 *а-ч/кг* для Mg. Рекомендуемый состав Mg-сплава для анодов должен содержать 6% Al, 3% Zn, 0,2% Mn. Особенно вредны, вызывая местную коррозию, примеси Fe, Ni, Cu. Меньшее влияние имеют Pb, Zn и Sn. Изготовляются аноды весом в 2,3, 4,1, 7,7, 10 и 23 *кг*, которые применяются в почвах с сопротивлением не выше 80 *ом·м*. Zn-аноды должны содержать Pb ⩽0,07%, Fe ⩽0,02% и Cd ⩽0,07%. Они применяются в почвах с сопротивлением ⩽40 *ом·м*. Аноды применяются в спец. засыпке из гипса, сульфата натрия и бентонита. Расстояние гальванич. анодов от защищаемой конструкции должно быть ⩾3 *м*. При наложенном токе для заземления применяются также графитовые аноды, пропитанные льняным маслом или парафином, размерами: диам. 7,6, 10,2 и 15,2 *см* и длиной 203 *см*. Катодная защита может применяться и в морской воде. При защите морских сооружений мощность выпрямителя иногда достигает 1000 и даже 2000, а при напряжении 20 *в*.

В. П.

56871. **Коррозия подземных железных трубопроводов. Кубелька** (Korose železných rour zakopaných v zemi. Kubelka V.), Voda, 1953, **33**, № 2, 40—43 (чеш.)

Общие вопросы подземной коррозии стальных трубопроводов и методы защиты их от разрушения.

З. Б.

56872. **Водоснабжение и катодная защита. Спенсер** (The water engineer and cathodic protection. Spencer K. A.), J. Instn Water Engrs, 1956, **10**, № 1, 51—71, Discuss., 76—103 (англ.)

Дано описание способов применения защитных покрытий и катодной защиты для систем водоснабжения. На основе исследований последних 40 лет лучшими покрытиями для водопроводов считаются битумные, горячего наложения, толщиной обычно ∼2,38—6,35 *мм*. Применяемая для покрытия эмаль состоит из нефтяного асфальта или каменноугольного пека и наполнителя (тальк, измельченная пемза и микроасбест) в кол-ве 35 вес.%. Некоторым преимуществом каменноугольного пека является его лучшая адгезия с металлом, а нефтяного асфальта лучшая стойкость при ударах. По технич. условиям Ассоциации работников водоснабжения США применяется каменноугольный пек с т-рой размягчения по КиШ 104,4° в смеси с 25—35% наполнителя, проходящего через сито в 200 меш на 90%. По приводимым технич. условиям Голландии применяется продутый нефтяной асфальт с т-рой размягчения по КиШ ⩾90°. В качестве обертки лучше всего применять стеклянное полотно или пряжу с пропиткой пластмассой. Праймером является р-р материала покрытия в соответствующем р-рителе. Покрытие накладывается на просохший праймер при т-ре от 177 до 260°. Толщина покрытий применяется от 3,17 до 6,35 *мм* для отдельных коротких линий и 2,4 *мм* для длинных линий. Готовое покрытие испытывается детектором с напряжением 5000—20 000 *в*. При применении катодной защиты критерием защиты является защитный потенциал в —850 *мв* по медносульфатному электроду, помещенному на расстоянии 15 *см* от поверхности металла. При наличии сульфатоowredуцирующих бактерий применяют потенциал в —950 *мв*. Другие специалисты считают необходимым применять снижение отрицательного потенциала на 300 *мв* против естественного. Применяются системы защиты с гальванич. анодами или с наложенным током в зависимости от местных условий и сопротивления почвы. Внутреннюю поверхность можно защищать только при диам. >24″. При защите трубопровод должен быть шунтирован спец. проводниками в места с повышенным сопротивлением. При катодной защите должно всегда учитываться влияние ее на соседние сооружения. Подробно рассматриваются вопросы экономики применения защитных покрытий и катодной защиты, на основании которых делается вывод, что наиболее рационально совместное применение битумного защитного покрытия и катодной защиты.

В. П.

56873. **Катодная защита обсадных труб нефтяных скважин. Барретт, Гулд** (Cathodic protection for oil-well casing. Barrett J. P., Gould E. D.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 11, 90—91 (англ.)

Коррозия обсадных труб нефтяных скважин, вызываемая токами, поступающими из поверхностных ли-

ний, а также факторами электрохим. и бактериального порядка, устраняется электрич. изоляцией обсадных труб в первом случае, а в остальных — применением катодной защиты. Наличие коррозии определяется в большинстве случаев при помощи замеров электрич. потенциала относительно условного нолевого потенциала на дне скважины. Участки, в которых наблюдается резкое изменение потенциала в отрицательную сторону — анодные зоны. Необходимый для защиты ток определяется опытным путем, когда измеренный в скважине потенциал при наложенном токе защиты получит достаточные положительные значения и анодные зоны будут устранены. В различных случаях для защиты скважин глубиной до 750 *м* достаточен был ток в 3—3,5 *а*. Глубина, на которую может быть распространена катодная защита, изменяется в зависимости от местных условий и составляет 600—2750 *м*. При этом имеет место меньший расход тока сравнительно с подземными трубопроводами, очевидно, вследствие отсутствия кислорода на больших глубинах. При защите отмечается большое влияние колонны обсадных труб кондуктора, дающее резкое изменение потенциала. Это явление названо автором «влиянием труб кондуктора». Такое изменение может достигать 90 *мв*, что эквивалентно протеканию тока в 0,175 *а*. Это влияние не всегда происходит у основания труб кондуктора, но часто на значительной глубине от поверхности. Для защиты в большинстве случаев более эффективна система катодной защиты с наложенным током. В. П.

56874. **Проект стандарта DIN 53489 на испытание корродирующего действия пропитанных смолой бумаги и ткани на медь и медные сплавы (с объяснениями Элерса)** (Bestimmung der Korrosionseinwirkung auf Kupfer und Kupferlegierungen. Prüfung von Hartpapier und Hartgewebe. Normen — Entwurf DIN 53 489 (mit Erläuterungen von Ehlers G.), Kunststoffe, 1955, **45**, № 1, 17—18 (нем.)

56875. **Установка и метод испытания на длительную коррозионную прочность. Рябченков А. В., Никифорова В. М.** В сб.: Влияние коррозионных сред на прочность стали, М., Машгиз, 1955, 41—49

Разработана установка ИНК-I, позволяющая производить испытания на коррозию под напряжением при полной герметизации рабочего пространства. В основу метода положена зависимость времени устойчивого состояния металла, находящегося в коррозионной среде от величины напряжения. По форме кривой напряжение — время определяется изменение прочности металла. Если окружающая напряженный металл среда не вызывает коррозионного растрескивания, общей коррозии и межкристаллитной коррозии, то длительная коррозионная прочность в координатах напряжение — время выражается прямой, параллельной оси абсцисс. При недостаточной устойчивости металла только по общей коррозии влияние среды на прочность металла определяется ур-нием $\sigma_B - \sigma_{kt} = t \cdot \mathrm{tg}\, \alpha$, где σ_{kt} — предел длительной коррозионной прочности, t — время, α — острый угол между прямой и осью абсцисс. Максим. возможное снижение прочности при наличии склонности к коррозионному растрескиванию выражается разностью между пределом прочности и пределом коррозионного растрескивания. Если среда вызывает не только коррозионное растрескивание, но и межкристаллитную коррозию, изменение прочности определяется разностью между пределом прочности и ограниченным пределом длительной коррозионной прочности. И. Л.

56876. **Морские станции по коррозии и по обрастанию Центра океанографических исследований. Романовский** (Les stations de corrosion et de salissures marines du C. R. E. O. Romanovsky M. W.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 5, 433—435 (франц.)

Описаны установки 2 станций и проводимые исследования. Т. Ш.

56877. **Ускоренный электрохимический метод определения коррозионной активности сред. Жук Н. П.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 1, 77—80

Описан метод оценки скорости коррозии (СК) металлов и коррозионной активности различных р-ров электролитов и почв с использованием поляризационных кривых, полученных упрощенным методом. Для получения поляризационных кривых измеряют силу тока и разность потенциалов между двумя одинаковыми электродами из одного и того же материала, помещенными в электролит и поляризуемыми от внешнего источника тока. О коррозионной стойкости металлов судят по наклону поляризационных кривых. Пологий вид кривой указывает на то, что СК велика; крутой ход кривой указывает на малую СК исследуемого металла в данном электролите. Приведено описание ячеек для исследования коррозионного поведения металлов в р-рах электролитов и в почве. М. К.

56878 К. **Межкристаллитная коррозия металла паровых котлов. Акользин П. А., Либерман Г. Р.** М., Изд-во М-ва коммун. х-ва РСФСР, 1955, 124 стр., илл., 4 р. 25 к.

56879 К. **Борьба с почвенной коррозией металлических труб. Цикерман** (Boj proti korosi kovových potrubí uložeňých v zemi. Cikerman L. J. Z ruš. Praha, SNTL, 1955, 154, [1] s., il., 9,50 Kčs) (чеш.)

56880 П. **Способ увеличения коррозионной стойкости металла. Бенгтссон, Ольсон** (Method of increasing the resistance of metals to corrosion. Bengtsson Erik B., Olsson Olof L.) [Aktiebolaget Bofors]. Канад. пат. 511987, 19.04.55

Нержавеющую сталь обрабатывают при повышенной т-ре смесью из HNO_3 или нитратов (в присутствии нитрозных газов), H_3PO_4 и в-ва из числа органич. и неорганич. фосфатов. Н. С.

56881 П. **Удаление покрытий с металлов. Чапман** (Removal of metal coatings. Chapman A. A. G.) Австрал. пат. 157738, 5.08.54

Для удаления ржавчины, продуктов коррозии и т. п. с поверхности металлич. изделий, последние погружают в электролитич. ванну и пропускают ток между анодом и изделием (катодом). Ванна состоит из водн. р-ра гидроокиси, цианида, фторида или хлорида щел. металла и метасиликата или алюмината щел. металла. Л. К.

56882 П. **Ванна для химической полировки алюминия и алюминиевых сплавов. Швалль, Ленц** (Bad zum chemischen Glänzen von Aluminium und Aluminium — Legierungen. Schwall Ewald, Lenz Dieter) [Aluminium — Walzwerke Singen. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936070 1.12.55

Патентуется водн. р-р для хим. полировки Al и его сплавов, содержащий (в вес.%): HNO_3 10—20 (уд. в. 1,4), NH_4HF_2 10—20 и соль Pb (предпочтительно нитрат) 0,02—0,5, отличающийся тем, что он содержит добавку 0,15—1,5 вес.% (предпочтительно 0,3—0,5%) CrO_3 или ионов CrO_4. Т-ра 55—80°, время 5—30 сек. Я. М.

56883 П. **Свинцовое покрытие. Кендалль, Голар** (Enduit de plomb. Kendall Fred E., Golar Paul) [Steel Ceilings, Inc.]. Франц. пат. 1080848, 14.12.54 [Corros et anti-corros, 1955, **3**, № 6, 299 (франц.)]

Химический метод нанесения сплошного Pb-покрытия на стали, железе и его сплавах отличается тем, что изделие перемещается через р-р, содержащий ионы Pb. Ванна состоит из водн. р-ра Pb соли алифатич. одноосновной к-ты с pH 2,5—5 с конц-ией ионов Pb 50—300 г/л и может работать при т-ре от 21° до кипения. Я. М.

56884 П. Замедлитель коррозии. Ханс (Corrosion inhibitor Composition. Hance Francis E.) [Hawaiian Development Co., Ltd]. Пат США 2728652, 27.12.55

Замедлитель коррозии состоит из триполифосфата натрия и Na_2CrO_4. М. М.

56885 П. Химическая обработка нержавеющей стали (Chemical treatment of stainless steel) [Pyrene Co. Ltd]. Англ. пат. 720217, 15.12.54 [Prod. Finishing, 1955, **8**, № 3, 112 (англ.)]

Оксалатное покрытие на нержавеющей стали может быть получено при обработке по схеме: погружение в расплавленную щелочь, охлаждение в воде, обработка в H_2SO_4 или HNO_3, промывка в воде, обработка в смеси HNO_3 и HF, в водн. р-ре HNO_3, промывка и окончательная обработка в оксалатном р-ре. Е. Д.

56886 П. Метод образования коррозионностойкого покрытия на металлической поверхности. Гаррисон (Method of forming corrosion resistant coating on metallic surfaces with ferrate solutions. Harrison John Rufford), [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2728695, 27.12.55

Метод защиты черных металлов (литой чугун, сталь) от коррозии состоит в обработке их двумя р-рами. 1-й р-р содержит восстановитель — тиоцианат щел. или щел.-зем. металла и 8-оксихинолин, 2-й — феррат щел. металла. М. М.

56887 П. Способ торможения коррозии металлов. Хьюз, Лембке (Method of inhibiting corrosion of metals. Hughes William B., Lembcke Richard E.) [Cities Service Research and Development Co.]. Пат. США 2706714, 19.04.55

Патентуется способ торможения скорости коррозии (К) металлов, в частности трубопроводов и сборников природного газа, состоящий в распылении внутри защищаемых объектов растворимого в воде замедлителя коррозии (ЗК), получаемого при нагреве смеси ацетона и хинолина в молярном соотношении 1 : 2 до полного удаления ацетона из реакционной смеси (при этом т-ра смеси достигает ~85°). По данным испытания в условиях, близких к естественным, в присутствии $50 \cdot 10^{-4}$% ЗК К составляет $^1/_5$ от К в присутствии в качестве ЗК только хинолина, $^1/_3$ от К при использовании лучших современных ЗК. Практически ЗК впрыскивается на входе в газовые линии, потоком газа прогоняется через систему, смешивается с корродирующими жидкостями и предохраняет металл от К. Я. Л.

56888 П. Метод замедления коррозии металлов. Хьюз (Method of inhibiting corrosion of metals. Hughes William B.) [Cities service research and development Co.]. Пат. США 2727003, 13.12.55

Предлагается для замедления коррозии оборудования, находящегося в контакте с агрессивными жидкими продуктами нефтяных скважин, добавлять в агрессивную среду небольшие кол-ва замедлителя коррозии (ЗК), имеющего ф-лу: $RCHNHCH_2CH_2NCH_2CH_2NHCOR'$. Радикалы R и R′ могут быть алкильной, арильной группами или водородом. Суммарное содержание атомов углерода в R и R′ должно быть ⩾6. ЗК являются соединениями, в которых: 1) R является водородом, а R′ —кислотным остатком олеиновой к-ты; 2) R является остатком этилгексальдегида, а R′ — метилом, кислотным остатком олеиновой к-ты или бензольным кольцом; 3) R является бензольным кольцом, а R′ — метилом. Описанные выше ЗК могут быть получены двухступенчатой р-цией. При взаимодействии диэтилентриамина с эквимолекулярным кол-вом альдегида (формальдегида, ацетальдегида, бензальдегида или другого альдегида алифатич. или ароматич. ряда) получают имидазолидиновое кольцо, содержащее два атома азота. Оставшуюся аминогруппу переводят в амидогруппу нагреванием полученного ранее соединения с карбоновой к-той (уксусной, олеиновой, бензойной или другой к-той алифатич. или ароматич. ряда). М. К.

56889 П. Защитное средство от коррозии (Produit de protection contre la corrosion des produits chimiques) [E. F. S. I.]. Франц. пат. 1058632, 17.03.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 9, 741 (франц.)]

Патентуются стабилизованное винильное соединение, смешанное с обычными полимеризующими катализаторами, и химически инертный наполнитель, по мере надобности разбавляемые р-рителем, общим для образовавшихся полимеров. Т. Ш.

См. также: Теоретич. вопр. 54061, 54062, 54073. Защита от коррозии 55277, 56062, 56228, 56232, 56260, 56893

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

56890. Киносъемка как средство исследования технологических процессов. Вольф (Der Film als Forschungsmittel in der Verfahrenstechnik. Wolf G.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 3, 153—154 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены методы научной кинематографии и указаны области, в которых они могут быть с успехом применены. В. Р.

56891. Обработка результатов опытов. Хамакер (Naar efficiente experimenten. Hamaker H. C.), Metalen, 1955, **10**, № 23, 489—497 (голл.; рез. англ.)

В промышленных условиях, где встречаются с большими случайными колебаниями различных параметров процесса, значительным числом наблюдений и множеством влияющих факторов, правильный анализ полученных данных по статистич. принципу стал основой эксперим. техники, что в конечном счете приводит к более эффективным методам экспериментирования. Это иллюстрируется на 7 примерах, взятых из практики. Объяснено в доступной форме взаимоотношение между статистич. анализом результатов правильно поставленного эксперимента и заключениями, которые из него следуют. Сделаны замечания об обучении в ун-тах в будущем основам статистики В. Р.

56892. Некоторые экономические соображения при проектировании. Смит, Дрессер (Some economic considerations in process design. Smith R. B., Dresser Thorpe), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 12, 544—546 (англ.)

Разбирается вопрос выбора технологич. оборудования, необходимого для проведения данного процесса с учетом общих капиталовложений и стоимости отдельных аппаратов. С. К.

56893. **Успехи в области конструирования аппаратуры для химической промышленности ВНР. Сантаи** (Eredményeink a vegyipari készülékszerkesztés területén. Szántay), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 11, 344—347 (венг.)

Приведены данные о применении легких сплавов и пластмасс, в частности полихлорвинила, для конструирования хим. оборудования. Даны сведения о некоторых конструкциях смесителей, теплообменников, дистилляционных аппаратов, циклонов и других хим. аппаратов. А. Ф.

56894. **Возможности применения ультразвука в химической промышленности. Клис** (Veelzijdige mogelijkheden voor ultrageluid in de chemische industrie. Klis T. van der), Electronica, 1955, 8, № 185, 161—163, 165 (голл.)

Обзор применения ультразвука в процессах диспергирования, экстрагирования и дегазирования. См. также РЖФиз, 1956, 2055. К. Г.

56895. **Немецкая промышленная выставка в Ганновере в 1954 г. Хесс** (Die deutsche Industriemesse 1954 in Hannover. Hess W.), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 11, 194—200 (нем.)

Приведено описание приборов и хим. аппаратуры на выставке. И. Л.

56896. **Движение жидкости в осесимметричном канале заданного профиля и расчет действительных давлений. Саноян В. Г.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1955, № 176, 160—174

Указывается, что для проведения теоретич. расчета протекания жидкости через диффузор или конфузор необходимо уметь рассчитывать безвихревой поток идеальной жидкости в осесимметричном канале заданной формы. Изложены два метода расчета безвихревого потока — метод местных вариаций и метод составления и решения систем алгебраич. ур-ний. Указывается, что первый метод основан на идее подбора близкого по форме теоретич. канала с последующим «исправлением» местных отличий при помощи спец. функций. Дано приложение обоих методов к расчету поля действительных давлений и произведен расчет конич. диффузора длиной 1,1 *м*, с входным радиусом 0,175 *м* и выходным радиусом 0,3 *м*. Отмечается хорошее совпадение эксперим. данных с теоретич. расчетом. С. К.

56897. **Изучение пограничного слоя адсорбционным методом. Кончар-Джюрджевич, Митрович** (Проучавање граничног слоја помоћу атсорпционе методе. Кончар-Бурђевић С., Митровић М. В.), Гласник хем. друштва, 1954, **19**, № 7, 415—425 (серб.; рез. англ.)

56898. **Псевдоожижение шарообразных частиц. Бена** (Fduidizácia gul'ovitych častíc kvapalinami. Beňa Ján), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 6, 376—384 (словац.)

Количественные соотношения процессов в псевдоожиженных слоях шарообразных частиц, приводимые рядом авторов, могут быть выражены ур-нием: $K\,\mathrm{Re}^{-x} = 4dg(\rho_s - \rho_j)\,\varepsilon^z/(3\rho\, u^2)$, где d — диаметр частиц, u — скорость среды в свободном сечении, $g(\rho_s - \rho_j)$ — разность уд. весов загрузки и несущей среды, ε — пористость псевдоожиженного слоя, Re—критерий Рейнольдса, K—константа пропорциональности, x и z — показатели степени. Однако значения z по данным различных авторов расходятся друг с другом. Подобие псевдоожиженных слоев описывается обобщенной зависимостью f (Re, Ar, ε) = 0, где Ar — критерий Архимеда, причем Re = F (Ar) Л. О.

56899. **Пропускная способность газопроводов. Мак-Кафферти, Крёгер** (How to predict gas main capacity. McCafferty D. W., Kroeger C. V.), Amer. Gas J., 1955, **182**, № 9, 14—15 (англ.)

Анализ ф-лы расхода газа, проходящего по трубопроводу, показывает, что эффективная пропускная способность (ПС) газопровода, равная 80% от максим., достигается при давлении в конце трубопровода, составляющем 40% от первоначального. Указанный перепад давления в первом приближении может быть принят соответствующим оптимальной ПС. При дальнейшем повышении перепада давления ПС возрастает медленно и целесообразность работы при больших перепадах давления должна быть установлена более точным расчетом. С. К.

56900. **К вопросу о гидравлическом сопротивлении и теплообмене в капиллярных каналах. Дыбан, Швец** (До питання про гидравлічний опір і теплообмін в капілярних каналах. Дибан Є. П., Швець І. Т). Доповіді АН УССР, 1956, № 1, 50—53 (укр.; рез. русс.).

Экспериментальное исследование гидравлич. сопротивлений и теплообмена при течении сжатого воздуха (до 10 *кг/см*²) в капиллярных цилиндрич. каналах с диам. <1 *мм* подтвердило справедливость для этого случая критериальных зависимостей, полученных ранее для труб большого диаметра. При изотермич. течении переход к турбулентному режиму происходит в области $\mathrm{Re}_{кр}$ от 2400 до 3500, а при неизотермич. верхнее значение $\mathrm{Re}_{кр}$ повышается до 4500. При движении воздуха по капиллярам могут быть приняты следующие ур-ния: при ламинарном режиме $\mathrm{Nu} = 1{,}025\ \overline{\mathrm{Re}}^{0,2}$, при турбулентном $\mathrm{Nu} = 0{,}018\ \mathrm{Re}^{0,8}$ и в области переходного режима $\mathrm{Nu} = 0{,}00002\cdot\mathrm{Re}^{1,6}$. А. Р.

56901. **О распределении скоростей при турбулентном течении жидкости в технических трубопроводах. Альтшуль А. Д.**, Теплоэнергетика, 1956, № 2, 47—50

При рассмотрении вопроса о распределении скоростей в трубах при турбулентном течении автор исходил из того, что в движущейся жидкости не может существовать ламинарного слоя (слой Прандтля), и поэтому весь турбулентный поток рассматривался как единое целое. Для распределения скоростей выведено следующее ур-ние: $u/u_* = 7{,}8 + 5{,}75\ \lg\ [(1+0{,}4\ u_*\ y/\nu)/ /(1 + 0{,}4\ u_* k/\nu)]$, где y — расстояние рассматриваемого слоя жидкости, движущегося со скоростью u, от стенки трубопровода; u_* — динамич. скорость; ν — кинематич. вязкость; k — средняя высота выступов шероховатости. Правильность выведенного ур-ния подтверждена эксперим. проверкой. Из этого ур-ния путем различных преобразований может быть получена расчетная ф-ла для коэфф. трения, отличающаяся от известной ф-лы Колебрука лишь выбранным масштабом шероховатости; таким образом ф-ла Колебрука получает здесь теоретич. обоснование. В. Р.

56902. **К вопросу о кривой распределения скоростей при турбулентном течении в трубе. Липпке** (Zur Frage der Geschwindigkeitskurve der turbulenten Rohrströmung. Lippke M.), Gesundh.-Ingr, 1955, **76**, № 9-10, 150—153 (нем.)

Многочисленные опытные данные подтверждают эллиптич. характер кривой распределения скоростей при турбулентном течении жидкости в трубе (Т). Ур-ние кривой: $1 = V_z^2 / W^2 + Z^2/r^2$, где Z — расстояние точки от оси Т, r — радиус Т, V_z — разность скоростей в данной точке и у стенки Т, W — разность скоростей в центре Т и у ее стенки. В трубопроводах диам. $>1{,}6$ *м* близ оси Т скорость движения жидкости неизменна, вследствие чего имеет место прямолинейный участок. При этом эллиптич. характер распределения скоростей у стенки трубопровода сохраняется. Математич. ис-

следование ур-ния эллиптич. кривой приводит к выводу, что геометрич. сумма относительных скоростей в любой точке постоянна. В. Г.

56903. О законе сопротивления для неуплотненных трубопроводов. Кнешке (Über das Widerstandsgesetz für undichte Rohrleitungen. Kneschke Alfred), Bergakademie, 1955, **7**, № 11, 510—514 (нем.)

Ур-ние сопротивления течению жидкости для неуплотненных трубопроводов (Т) получено при условии пропорциональности объемных потерь жидкости на элементарном участке Т (dx) поверхности элемента и давлению: $-dQ/dx = k \cdot \pi \cdot D \cdot p$ (1), где dQ — объемные потери жидкости на элементарном участке dx; k — коэфф. пропорциональности; D — диаметр Т; p — давление. Интегрирование ур-ния (1) с использованием известных зависимостей $Q = f(p)$ для ламинарного потока дает закон распределения давления по длине неуплотненных Т: $p = p_0 \sin \delta (l - x)/(\sin \delta l)$ (2). При этом объемные потери жидкости на всей длине Т составляют $\Delta Q = Q_0 (\sqrt{\cos \delta l} - 1)$ (3), где p_0 — давление в начале Т; Q_0 — расход в начале T; x — текущая координата; δ — гидродинамич. характеристика Т и жидкости. Ур-ния (2) и (3) могут быть преобразованы для применения при турбулентном режиме. В. Г.

56904. Номограмма для расчета сопротивления трубопроводов. Андреева К. С., Теплоэнергетика, 1955, № 12, 50—51

Для сравнения эксплуатационных и проектных данных по гидравлич. сопротивлению трубопроводов удобно использовать величину S — потери давления в трубопроводе, отнесенную к единице расхода теплоносителя, равной 1 *м*³/*час*. В таком случае сопротивление неразветвленного участка трубопровода может быть выражено ур-нием $S\text{-}S_y (l + l_э)$ ($кг \cdot м^{-2}/м^6 час^{-2}$), где S_y — уд. сопротивление трубопровода в $кг \cdot м^{-2}/м. м^6 час^{-2}$, подсчитываемое для труб с абс. шероховатостью $K = 2 \cdot 10^{-4}$ *м* по ф-ле $S_y = 83.5 \cdot 10^{-12} \ \gamma \ d^{-5,25}$ (γ — уд. вес в *кг*/*м*³, d — диаметр трубопровода в *м*), l — длина трубопровода в *м*, $l_э$ — эквивалентная длина местных сопротивлений в *м*. Приводятся номограммы, позволяющие определить $l_э$ и S_y. С. К.

56905. Течение торфяной гидромассы в трубах. Орлов И. И., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 6, 434—438

Методами теории подобия обработаны эксперим. данные по течению торфяной гидромассы (ТГМ) в трубах. Приведены графики зависимости коэфф. сопротивления при течении ТГМ в трубах, определяемого ф-лой Дарси — Вейсбаха, от Re для случая течения вязко-пластической среды в трубе. Графики характеризуются сравнительно большим разбросом точек; на основании этих графиков автор приходит к выводу о наличии при течении ТГМ в трубах обычных гидродинамич. режимов. Н. Т.

56906. Уравнения движения водных суспензий тонкоизмельченных твердых веществ по трубам. Спелс (Correlations for use in transport of aqueous suspensions of fine solids through pipes. Spells K. E.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 2, 79—84 (англ.)

При проектировании трубопроводов для транспортирования суспензий важное значение имеют миним. скорость потока, ниже которой происходит оседание твердых частиц в трубопроводе, и «стандартная» скорость, при которой потери давления на трение при движении суспензии равны тем же потерям при движении «эквивалентной» истинной жидкости, плотность которой равна плотности суспензии, а вязкость — вязкости среды. Приведен обзор литературных данных по движению суспензий, в горизонтальных трубах и дана обработка результатов, полученных различными исследователями с помощью теории подобия. Для расчета миним. (v_m) и «стандартной» (v_s) скоростей предложено ур-ние: $v_m^{1,225} = C \ gd \ (D\rho'/\eta)^{0,775} [(\sigma - \rho)/\rho]$, причем $C = 0,0251$ для минимальной скорости и $C = 0,0741$ для «стандартной» скорости. В ур-нии: d — расчетный диаметр твердых частиц (85 вес.% частиц имеют диаметр меньший d), D — внутр. диам. трубы, ρ и ρ' — плотности среды и суспензии, σ — плотность твердых частиц, η — вязкость суспензии, принимаемая равной вязкости среды, g — ускорение силы тяжести. Указанные ур-ния относятся к суспензиям с диаметром твердых частиц меньшим 1 *мм*. С. К.

56907. Из практики пылеулавливания. Новацкий (Aus der staubtechnischen Praxis. Nowacki H. G.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1953, 5, № 4, 140—141 (нем.)

Изложены результаты обследования работы сухих циклонов. Рассмотрены распределение кривых одинаковой степени очистки газа по высоте циклона и графики зависимости степени очистки газа от соотношения скорости осаждения частиц, скорости движения газа и от основных размеров циклона. Выведены зависимости для определения миним. размера осаждающихся в циклоне частиц от размеров циклона, веса частиц и соотношения составляющих скоростей. С. К.

56908. Испытание автомобильных фильтров для очистки воздуха. Ави (Die Prüfung von Filtern für Motore von Kraftfahrzeugen. Avy A. P.), Staub, 1956, № 43, 18—39 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны способ работы и конструкция установки для испытания фильтрующих материалов, а также методика получения применяемых при испытании аэрозолей. Даны способы определения сопротивления и эффективности действия фильтров. Ю. Д.

56909. Гидроциклон как классификатор при работе с трубчатыми мельницами в тройном замкнутом цикле. Пичи (The liquid-solid cyclone as a classifier in a tertiary tube-milling circuit. Peachey C. G.), J. Chem. Matallurg. and Mining Soc. S. Africa, 1955, **56**, № 3, 107—124 (англ.)

Проведено исследование эффективности разделения (ЭР) в гидроциклонах (ГЦ) диам. 610, 685 и 760 *мм* при обработке золотосодержащей пульпы и работе ГЦ в тройном замкнутом цикле совместно с трубчатыми мельницами. Указывается, что по сравнению с механич. классификаторами основным недостатком ГЦ является их чувствительность к изменению кол-ва и состава питания. Производительность ГЦ может быть увеличена путем уменьшения влажности пульпы, увеличения диаметра питающего штуцера и патрубка для отвода слива, а также путем увеличения давления. Более чистый слив, т. е. бо́льшая ЭР получается при уменьшении диаметра ГЦ и диаметра патрубка для отвода нижнего продукта. Для получения наибольшей ЭР циклон должен работать при максим. допустимой нагрузке. ЭР падает, если сечение сливного патрубка слишком велико для данной производительности. На ЭР не оказывали влияния изменения размеров частиц в обрабатываемой жидкости и колебания ее давления (в пределах, в которых проводились опыты). Удаление сливного патрубка и изменение диаметра питающего патрубка также не влияет на ЭР в гидроциклоне. Получение более тонкого слива всегда связано с увеличением выхода нижнего продукта. Указывается, что полученные опытные зависимости могут быть использованы при проектировании ГЦ различных размеров и для любых рабочих условий. С. К.

56910. Дальнейшее изучение гидроциклона. Келсалл (A further study of the hydraulic cyclone. Kellsall D. F.), J. Chem. Metallurg. and Mi-

ning Soc. S. Africa, 1955, **56**, № 3, 125—153 (англ.)

Проведено исследование эффективности разделения (ЭР) в гидроциклоне (ГЦ) диам. 75 *мм*. Установлено, что между ЭР и производительностью или давлением подачи существует степенная зависимость вида: $d_{50} \propto G^{-n} \propto p^{m}$, где d_{50} — диаметр частиц, 50% которых удаляется как верхний продукт (слив), а 50% — как нижний продукт; G — производительность ГЦ; p — давление подачи; m и n — постоянные, меньшие 1 и зависящие от размеров ГЦ. Отмечается, что оптимальной ЭР соответствует определенный диаметр питательного штуцера, равный для данного ГЦ 6,4 *мм*. При замене круглого сечения питающего штуцера на прямоугольное, удлиненной формы, ЭР несколько возрастала. Уменьшение диаметра сливного отверстия при прочих равных условиях приводило к возрастанию ЭР в части удаления наиболее тонких частиц. Для более крупных частиц ЭР проходила через максимум, после чего при дальнейшем увеличении сливного отверстия снижалась. Уменьшение длины патрубка для отвода слива приводило к улучшению удаления наиболее тонких и ухудшению отделения более крупных частиц. Уменьшение диаметра патрубка для отвода нижнего продукта при одном и том же давлении питания и постоянстве остальных переменных снижало ЭР для частиц всех размеров. Указывается, что в процессе работы ГЦ частицы промежуточных размеров имеют тенденцию рециркулировать в нем. Выражение ЭР в виде степенной зависимости от всех переменных затрудняется вследствие меняющейся степени турбулентного перемешивания в ГЦ из-за ударных эффектов на входе питания в ГЦ и наличия направленных вниз местных циркуляционных токов у наружных стенок патрубка для отвода слива. В заключение указывается, что ни один из существующих методов не может быть использован с достаточной степенью точности для определения ЭР. Рекомендуется метод сравнения опытных кривых ЭР. С. К.

56911. **Определение фильтрационных констант и применение их для выбора производственного фильтра. I. Лабораторные испытания. Бретшнайдер, Зюлковский, Михальский** (Określanie współczynników potrzebnych do wyboru filtru przemysłowego. I. Badania w skali laboratoryjnej. Bretsznajder S., Ziołkowski D., Michalski H.), Przem. chem., 1956, **12**, № 2, 78—82 (польск.; рез. англ., русс.)

Описан лабор. фильтр для определения фильтрационных констант, представляющий собой вертикальный герметичный цилиндрич. сосуд с конич. дном и опорной решеткой для фильтрующей ткани. Фильтр рассчитан на работу при давлении до 12 *ат* и окружен рубашкой, по которой проходит теплоноситель, поддерживающий постоянную т-ру фильтрации в пределах от 0 до 150°. Приведен пример определения фильтрационных констант по ур-нию Рута и использования этих констант для расчета производственного фильтра. Ю. Д.

56912. **Изучение фильтрации на центрифугах. Ояма, Сумикава** (遠心沪過に關する基礎的研究. 大山義年, 澄川昌三), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 12, 593—600 (япон.; рез. англ.)

Изучение проницаемости осадка, полученного при центрифугировании (ЦФ), производилось на обычной вертикальной центрифуге с дырчатой корзиной диам. 0,3 *м* и поверхностью фильтрации 0,146 *м*². В качестве фильтрующей перегородки применялась хлопчатобумажная ткань. Фильтровались суспензии диатомовой земли и порошка кремнезема. Для сравнения эти суспензии фильтровались также на фильтре, имеющем поверхность фильтрации ~0,0037 *м*², под постоянным избыточным давлением. Были получены следующие результаты: 1) скорость фильтрации выражается ур-нием $dV/d\theta = 0{,}5\,\rho_l(2\pi N)^2(r_0^2 - r_i^2)\,A_m\,[\mu\,(\alpha M/A_m + R_m)]^{-1}$, где V — объем фильтрата, *м*³; θ — продолжительность фильтрации, сек.; ρ_l — уд. вес фильтрата, *кг/м*³; N — скорость вращения центрифуги, 1/сек.; r_0 — радиус поверхности осадка, соприкасающейся с фильтрующей перегородкой, *м*; r_i — радиус поверхности осадка, соприкасающейся с суспензией, *м*; A_m — среднеарифметич. поверхность осадка, *м*²; μ — вязкость фильтрата, *кг/мсек*; α — среднее уд. сопротивление осадка, *м/кг*; M — вес сухого осадка, *кг*; R_m — сопротивление фильтрующей перегородки, 1/*м*; 2) характерной особенностью ЦФ, отличающей его от фильтрации, является проникновение мелких частиц сквозь поры осадка и наличие этих частиц в фильтрате; 3) уд. сопротивление осадков, полученных при ЦФ, намного превышает уд. сопротивление осадков, полученных при фильтрации под давлением (напр., для осадка диатомовой земли $\alpha_ц = 4{,}5 \cdot 10^{10}$ *м/кг* и $\alpha_ф = 1{,}5 \cdot 10^{10}$ *м/кг*); 4) уд. сопротивление осадка несколько возрастает в продолжении ЦФ, что объясняется проникновением во внутренние слои осадка мелких частиц. Ю. Д

56913. **Подача суспензии и промывка в фильтрующих центрифугах. Шнейдер** (Loading and washing in basket centrifugals. Schneider J. A.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 12, 555—556 (англ.)

Рассмотрены различные способы подачи суспензии в центрифугу. Указано, что наиболее эффективной является подача, при которой суспензия спец. устройствами равномерно распределяется по всей фильтрующей поверхности центрифуги. Промывку осадка рекомендовано проводить непосредственно за удалением из него маточной жидкости. С. К.

56914. **Применение ультразвука в процессах эмульгирования, гомогенизации и смешения. Роз** (Ultrasonics for emulsifying, homogenizing and blending. Rose F.), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 6, 36, 38 (англ.)

Рассмотрены преимущества применения ультразвука в процессах эмульгирования, гомогенизации и смешения, которые сводятся к следующему: уменьшение расхода энергии; возможность получения дисперсной фазы в мелкораздробленном состоянии (диам. частиц ~1 μ), что обусловливает большую стойкость эмульсий и отсутствие необходимости использовать при их приготовлении стабилизирующие в-ва, наличие которых в конечном продукте часто нежелательно. Кратко описана ультразвуковая установка с механич. генератором ультразвуковых колебаний (мощность установки 2 *л. с.*, производительность 1600 *л/час*). В. Р.

56915. **Перемешивание твердых материалов. Райнер** (Miješanje krutih tvari. Rajner Ernest), Kemija u industriji, 1956, **5**, № 3, 45—48 (хорв.)

Описаны конструкции механич. смесителей. Б. Л.

56916. **Применение теории подобия к насосам, вентиляторам и подобным им машинам. Кордье** (Ähnlichkeitsbetrachtungen bei Strömungsmaschinen. Cordier O.), VDI-Zeitschrift, 1955, **97**, № 34, 1233—1234 (нем.)

На основе известных ур-ний выведены два параметра: $\sigma = (2\sqrt{\pi}/60)(2gH)^{-3/4}V^{1/2} \cdot n$ и $\Delta = (\sqrt{\pi}/2)(2gH)^{1/4}V^{-1/2} \cdot D$, из которых параметр σ идентичен известному параметру быстроходности (H — высота подачи в *м*, D — диаметр колеса в *м*, n — число оборотов в 1 мин., V — объемный расход в *м*³/*сек*). Нанесение линий постоянных к. п. д. и $\psi = 2gH/u^2$ (u — окружная скорость колеса в *м/сек*) на график с осями координат σ Δ позволяет определять пределы возможных изменений кон-

структивных величин D и n, исходя из заданных V и H, при оптимальных значениях к. п. д. машин В. Р.

56917. О характере теплообмена в криволинейных каналах. Царенко Н. В., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1955, 18, 358—361

Сопоставлены результаты эксперим. определения коэфф. теплоотдачи при течении жидкости в прямолинейном ($\alpha_{пр}$) и изогнутом ($\alpha_{из}$) каналах прямоугольного сечения при соотношении сторон канала b/h от 3 до 10,8 и Re от 10^4 до $6 \cdot 10^4$. Найдено, что в каналах такого профиля $\alpha_{из} \approx \alpha_{пр}$; это объясняется значительно более слабым развитием вторичной циркуляции в прямоугольном сечении изогнутого канала по сравнению с тем, как это имеет место в трубах круглого или квадратного сечения. А. Р.

56918. Теплоотдача расплавленных металлов. Михеев М. А. Баум В. А., Воскресенский К. Д., Федынский О. С. В сб.: Реакторостроение и теория реакторов. М., Изд.-во АН СССР, 1955, 139—151

Описана методика постановки экспериментов и приведены результаты исследования процесса теплоотдачи для расплавленных чистых металлов и сплавов при турбулентном течении, а также в условиях естественной конвекции. Изучалась теплоотдача для чистых Hg, Pb, Sn, Bi, Na и сплавов Bi-Pb и Na-K в широком диапазоне изменения условий процесса теплообмена и физ. параметров: скорости течения 0,1—20 *м/сек*, уд. тепловой нагрузки $2 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$ *ккал/м²час*, критерия Re $1 \cdot 10^4 - 6{,}5 \cdot 10^5$ и критерия Pr $4 \cdot 10^{-3} - 3{,}2 \cdot 10^{-2}$. В результате обработки данных более 600 опытов получена ф-ла для расчета теплоотдачи при турбулентном течении расплавленных металлов в трубах: $Nu = A + 0{,}014 \times (Re \cdot Pr)^{0,8}$, в которой коэфф. A равен 4,5 для труб с чистой поверхностью и 3 для труб, поверхность которых покрыта пленкой окисла. При расчете теплоотдачи в коротких трубах ($5 < l/d < 30$) необходимо в ур-ние вводить поправку $\xi = 1{,}72 \times (d/l)^{0,16}$. Опытами установлено, что аналогия между теплообменом и массообменом справедлива лишь в применении к малотеплопроводным жидкостям как вода, газы, масла, т. е. при $Pr \approx 1$ и выше. Предлагается обобщенная ф-ла для расчета теплоотдачи жидкостей с различной величиной критерия Прандтля $Nu = (3{,}2 + 0{,}21 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^n) K$, где $n = 0{,}43$ для обычных малотеплопроводных жидкостей и $n = 0{,}9$ для расплавленных металлов. Коэфф. K, учитывающий направление теплового потока, для металлов практически равен 1. Для расчета теплоотдачи в условиях естественной конвекции приводится ф-ла, пригодная для любых теплоносителей, включая расплавленные металлы: $Nu = C\,Gr^m Pr^n$, в которой значения C и m принимаются в зависимости от величины критерия Gr: при $Gr = 10^2 \div 10^9$ $C = 0{,}52$, а $m = 1/4$; при $Gr = 10^9 \div 10^{13}$ $C = 0{,}105$, а $m = 1/3$; величина показателя n вычисляется по ф-ле $n = 0{,}3 + 0{,}02\,Pr^{-1/3}$. Физ. параметры теплоносителей определяются по средней т-ре пограничного слоя. Изучение течения жидких металлов показало, что гидравлич. сопротивление труб и местных сопротивлений так же зависит от критерия Re, как и для обычных жидкостей, и смачиваемость поверхности труб не влияет на величину коэфф. гидравлич. сопротивления. Полученные результаты позволяют производить расчеты охлаждения реакторов и других теплообменных аппаратов с теплоносителями из расплавленных металлов. Э. Н.

56919. Определение коэффициентов теплоотдачи для воздуха и углекислоты. Кац (The determination of heat transfer coefficients for air and carbon dioxide. Katz E. L.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engr, 1955, NA-101, 1—18 (англ.)

Исследована теплоотдача от чистого сухого воздуха и CO_2, протекающих внутри стальной трубки диам. 9,6 *мм*. Детально описана схема опытной установки. Опытами охвачены следующие значения переменных: средняя т-ра газов от 314 до 975°, давл. 3,5—17,5 *ата*, Re= 8300÷130 000, т-ра внутренней поверхности трубки 27—182°. Полная длина трубки 560 *мм*, входной участок 250 *мм*; на остальной части трубки выполнена рубашка, в которой циркулирует охлаждающая вода. Опытные данные с точностью до ±8% отображаются ур-нием: $j = [h/(c_p \cdot G) \times Pr^{2/3} = 0{,}035\,Re^{-0,23}$, где h *ккал/м²час град* —коэфф. теплоотдачи; c_p *ккал/кг град*— уд. теплоемкость газа; G *кг/м²час* — весовая скорость газа; физ. константы для газов принимаются при средней т-ре потока. При средней т-ре потока ~850°, давл. 14 *ата* и т-ре внутренней поверхности трубы 72° значение j для CO_2 уменьшается с возрастанием Re быстрее, чем это следует из приведенного выше ур-ния; это проявляется в том, что h для CO_2 оказывается меньшим, чем для воздуха в одних и тех же условиях. Повышение средней т-ры потока приводит к увеличению h для CO_2 и воздуха, однако для CO_2 возрастание h происходит более интенсивно, что связано с явлением радиации. Повышение т-ры внутренней поверхности трубки с 93 до 150° приводит к повышению h как для воздуха, так и для CO_2. Из анализа опытных данных следует, что CO_2, обладающая лучеиспускательной способностью, способна передать меньшее кол-во тепла, чем воздух в тех же условиях (одинаковые средняя т-ра потока, давление, т-ра стенки и Re). Причина этого неожиданного явления не установлена; вероятно, что радиация, характерная для CO_2, влияет на пограничный слой газа таким образом, что ухудшаются условия конвективного теплообмена между газом и стенкой, и суммарный коэфф. теплоотдачи (учитывающий конвективный и радиационный перенос тепла) оказывается меньшим, чем h для воздуха, не обладающего лучеиспускательной способностью. В выполненных опытах, благодаря небольшому диаметру канала, доля тепла, переносимого радиацией, не превышала 4,9% общего кол-ва переданного тепла; увеличение диаметра канала повысит роль радиации в механизме теплоотдачи от CO_2 к стенке и расширит возможность непрямого определения влияния радиации на h. Ю. П.

56920. Теплоотдача в условиях свободной конвекции с поверхности горизонтального вращающегося цилиндра к окружающему воздуху и интерферометрическое исследование воздушных потоков. Этемад (Free-convection heat transfer from a rotating horizontal cylinder to ambiet air with interferometric study of flow. Etemad G. A.), Trans. ASME, 1955, 77, № 8, 1283—1289 (англ.)

Исследована теплоотдача в условиях свободной конвекции с поверхности горизонтальных вращающихся медного и бакелитового цилиндров к окружающему воздуху. Наружный диаметр медного цилиндра 60 *мм*, длина 230 *мм*; электронагреватель размещен внутри; т-ры на поверхности цилиндра измерялись термопарами, концы которых выведены через полый вал к контактным кольцам. Нужный диаметр бакелитового цилиндра 63,5 *мм*, длина 360 *мм*; электронагреватель из ленточного нихрома выполнен на наружной поверхности цилиндра в средней части его, на участке длиной 180 *мм*; т-ры на поверхности измерялись термисторами, применение которых позволяет работать с большими окружными скоростями. Цилиндры приводились во вращение электромотором, число оборотов которого могло изменяться от 15 до 10 000 в 1 мин. Опытные данные охватывают следующие значения переменных: $Gr = 1{,}5 \cdot 10^5 \div 1{,}7 \cdot 10^6$; $Re = 0 \div 65\,400$ (при вычислении Re подставляются окружная скорость цилиндра и его диаметр)

и $Nu = 7{,}8 \div 179$. Коэфф. теплоотдачи (h *ккал/м² час град*) вначале медленно понижается с увеличением числа оборотов до критич. значения ($n = 70 \div 100$ об/мин в зависимости от т-ры поверхности цилиндра), а затем быстро возрастает. Влияние т-ры поверхности на h заметно при окружных скоростях, лежащих ниже критич., а при больших скоростях постепенно исчезает. Опытные данные, полученные в настоящей работе, показывают, что при $n > 750$ об/мин влияние т-ры поверхности уже не сказывается, и коэфф. теплоотдачи определяется ур-нием: $h = 0{,}1640\, n^{0{,}70}$. Зависимость $Nu = f(Gr \times Pr)$ в логарифмич. анаморфозе представляется в виде семейства прямых, соответствующих различным значениям Re. Для неподвижного цилиндра $Nu = 0{,}456(Gr \times Pr)^{0{,}25}$; линии, соответствующие $Re < Re_{кр}$ $Re_{кр} = 80 \div 1200$ в зависимости от значения Gr), располагаются параллельно и ниже линии для неподвижного цилиндра, а для $Re > Re_{кр}$ — выше этой линии и с постепенно уменьшающимся наклоном, который становится равным нулю при $Re = 8000$. В области $Re > 8000$ справедливо соотношение $Nu = 0{,}076\, Re^{0{,}70}$; очевидно, что в этой области превалирует влияние центробежных сил и сил трения, и явление свободной конвекции отсутствует. Все опытные данные в области $Re > Re_{кр}$ удовлетворительно отображаются ур-нием: $Nu = 0{,}11\,[(0{,}5\, Re^2 + Gr) \times Pr]^{0{,}35}$. Приведены результаты и фотографии, полученные при интерферометрич. исследовании воздушных потоков, омывающих цилиндр, вращающийся с различными скоростями. Ю. П.

56921. К вопросу обобщения опытных данных по теплоотдаче при конденсации пара внутри горизонтальных труб. Городинская С. А., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1955, **18**, 362—372

Опытные данные различных авторов по конденсации паров NH_3, воды, бензола и толуола в горизонтальных трубах обобщены в свете предложенной ранее критериальной зависимости (Кичигин М. А., Тр. Киевск. политехн. ин-та, 1939, 8). Эксперим. результаты относятся к области тепловых нагрузок от 2000 до 125 000 *ккал/м²час*, давлений от 1 до 14 *ата* и отношения длины трубы диаметру L/D от 48 до 225. Найдено, что все данные удовлетворительно отображаются ур-нием: $Nu = C \cdot Re^{0{,}5} \cdot \Pi_\sigma^{0{,}3} \cdot \Pi_\gamma^{0{,}3} (L/D)^{0{,}35}$, где: $\Pi_\sigma = \sigma/(\gamma D^2)$ — критерий поверхностного натяжения; $\Pi_\gamma = \gamma/\gamma''$; σ — поверхностное натяжение конденсата; γ, γ'' — плотности жидкости и пара. Коэфф. C принимает значения: при конденсации паров NH_3 и воды 1,26 и при конденсации паров бензола и толуола 0,89. А. Р.

56922. Теплоотдача в вертикальной кипятильной трубке. Киршбаум (Der Wärmeübergang im senkrechten Verdampferrohr. Kirschbaum Emil), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 1, 25—28 (нем.)

Приводятся результаты исследования теплоотдачи при кипении воды и р-ров сахара внутри трубы внутренним диам. 40 *мм*, высотой 4 *м*. Опытные данные показывают, что коэфф. теплоотдачи от стенки к кипящей жидкости (α) сильно зависит от разности т-р стенки и кипящей жидкости (Δt), а также кажущейся высоты слоя жидкости (h). α уменьшается с уменьшением Δt и т-рой кипения жидкости (t_s), а также с увеличением конц-ии растворенного в-ва и h. При постоянных t_s, h и физ. свойствах жидкости получаются экспоненциальные зависимости α от Δt с показателем степени от 0,5 до 1,5. Для воды в интервале т. кип. от 50 до 100° при $h = 75\%$ от общей высоты кипятильной трубки α определяется следующим ур-нием: $\alpha = (0{,}724 t_s + 135{,}6)\, \Delta t^{(0{,}01331 t_s + 0{,}131)}$ *ккал/м²час·град*. В. К.

56923. Теплоотдача вертикальной и горизонтальной трубы при кипении воды и сахарных растворов в условиях свободной циркуляции. Веневаки И. Э., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1955, **18**, 344—357

Экспериментально изучены закономерности процесса теплоотдачи при кипении в условиях свободной циркуляции в области низких и умеренных тепловых нагрузок q. Исследование проведено на воде и сахарных р-рах с конц-ией от 0 до 60° Бр. (град. Бринкена), при давлении p от 1 до 0,1 *ата* и q от $4 \cdot 10^3$ до $55 \cdot 10^3$ *ккал/м²час*. В качестве теплоотдающей поверхности применена необработанная латунная трубка в вертикальном и горизонтальном положениях. Установлено, что влияние p на зависимость коэфф. теплоотдачи α от q выражается ур-нием $\alpha = c \cdot q^n p^m$, причем величина m зависит от рода кипящей жидкости и расположения греющей поверхности. При вертикальном расположении трубки m приблизительно равно от 0,37 (для воды) до 0,32 (для сахарных р-ров); при горизонтальном — от 0,17 до 0 соответственно. При $p = 1$ *ата* интенсивность теплоотдачи вертикальной трубки ($\alpha_{верт}$) выше, чем у горизонтальной трубки ($\alpha_{гор}$): на 20% при больших q, на 40% при малых q. При $p = 0{,}1$ *ата* $\alpha_{гор}$ на 25—30% выше, чем $\alpha_{верт}$. Увеличение конц-ии сахара в р-ре приводит к уменьшению m. На основании проведенных измерений предложены частные значения c, m и n, относящиеся к теплоотдаче к воде и р-рам с конц-ией 20, 40 и 60° Бр при кипении на горизонтальной трубке в исследованном диапазоне значений q, характерных для промышленной аппаратуры. А. Р.

56924. Новый метод определения теплового излучения. Пулавский (Nowa metoda oznaczania promieniowania cieplnego. Puławski Zygmunt), Ochrona pracy, 1953, **8**, № 12 (79), 460—461 (польск.)

56925. Факельное горение в частично подготовленных горючих газовых смесях. Норкин Н. Н., В кн.: Промышленные печи, М., 1953, 89—104

В лабор. и производственных условиях исследована структура двухконусного факела пламени водяного газа, установлен порядок выгорания компонентов смеси H_2, CO и CH_4. Если в горючей смеси кол-во первичного воздуха $< 0{,}5$ от теоретически необходимого, то наблюдается преимущественная «горючесть» водорода; при значениях, превышающих 0,5, преимущественную «горючесть» имеют окись углерода и метан. Фарфор не оказывает влияния на избирательное горение. В присутствии платины относительная «горючесть» водорода повышается и интенсивность горения водорода превышает таковую же для окиси углерода в 1,9—3,3 раза (по мере увеличения доли первичного воздуха в горючей смеси). Для горелок диам. 1,18—3,7 *мм* высота внутреннего конуса (h) является функцией отношения скорости истечения горючей смеси к скорости распространения пламени (u), увеличиваясь для горелки данного диаметра пропорционально этому отношению, при этом коэфф. пропорциональности равен радиусу горелки. При ламинарном режиме h не зависит от численного значения Re, при переходном режиме h обратно пропорциональна Re/2320 и при устойчивом турбулентном режиме обратно пропорциональна $Re^{0{,}5}/2320$. При любом режиме истечения h прямо пропорциональна скорости истечения и диаметру горелки (d). Установлены обобщенные математич. зависимости, позволяющие рассчитывать h для горючих смесей одного и того же состава, но при разных d, скорости истечения и Re. Приведены результаты исследования пирометрич. характеристик факела пламени; даны зависимости между тепловой плотностью

горения q в *ккал/м²сек*, и составом горючих смесей для горелок диам. 1,18—3,17 *мм*. Б. Э.

56926. Расчет теплообменников для затора. Рабинович Г. Д. Спирт. пром-сть, 1956, № 1, 11—13

Описана методика определения коэфф. теплоотдачи α от осахаренной массы в теплообменниках типа «труба в трубе», устанавливаемых на спиртовых з-дах. Результаты расчетов показывают, что при конц-ии затора до 17° α почти не зависит от рода перерабатываемого сырья (кукуруза, ячмень, картофель); при увеличении конц-ии α для картофельных заторов резко уменьшается, вследствие повышения вязкости жидкости. Повышение α за счет уменьшения диаметра труб не может дать ощутимого эффекта. Значительное возрастание α происходит при увеличении расхода затора, поэтому теплообменники «труба в трубе» особенно эффективны на з-дах большой производительности. А. Р.

56927. Об улучшении работы теплообменников. Хшановский Ф. А., Спирт. пром-сть, 1956, № 1, 28—30

Резиновые кольца в уплотнении межтрубного пространства теплообменников типа «труба в трубе» успешно заменены сальниковой набивкой, плетенками из чесаной, пропитанной жиром пеньки, а также медными кольцами с резиновым уплотнением. Описан электрич. нагревательный прибор для очистки внутренней поверхности труб от труднорастворимой накипи без разборки теплообменников. А. Р.

56928. Охлаждение ненасыщенных смесей в скрубберах. Хоблер (Chłodzenie mieszaniny nienasyconej w skruberach. Hobler T.), Przem. chem., 1956, 12, № 2, 99—105 (польск.; рез. русс., англ.)

Изложена теория процесса охлаждения ненасыщ. парогазовых смесей, к которым не применимо ур-ние Льюиса. Указывается, что расчет кол-ва тепла, отдаваемого от этих смесей к стенке трубы, по обычным ур-ниям приводит к значительным погрешностям. На основании аналогии между процессами массо- и теплопередачи выведено ур-ние $Q = \eta\alpha^{*}F\Delta t_m$, в котором Q — кол-во передаваемого тепла, *ккал/час*; F — поверхность теплоотдачи, *м²*; η — коэфф. динамич вязкости, *кг/м час*; α^{*} — коэфф. теплоотдачи, учитывающий термич. сопротивление жидкой фазы, *ккал/м² час град*; Δt_m — средняя разность т-р, *град*. Приводятся ур-ния для расчета η и α^{*}. Указывается, что данное ур-ние пригодно также для расчета процесса охлаждения обычных паровоздушных смесей. С. К.

56929. Процесс адиабатического испарения при противотоке. Алмейда-Алвиш (Evaporacão adiabática em contra-corrente. Almeida Alves Luis A. de), Tecnica, 1955, 30, № 250, 315—318 (порт.)

Приведен вывод ур-ния для определения т-ры газа в любом сечении насадочной колонны при его противоточном охлаждении водой. Е. С.

56930. Испарительные конденсаторы. Эйхерн (The evaporative condenser. Ahern W. R.), Refrig. J., 1955, 9, № 4, 7, 9, 11—12, 15—17, 19, 21—23 (англ.)

Приведены графики для определения характеристик орошаемых водой испарительных конденсаторов (ИК) с учетом влияния т-ры влажного термометра, т-ры конденсации, рода хладоагента, скорости воздуха, величины лобовой поверхности. Даны примеры пользования ими при расчете гладкотрубных и оребренных ИК. Результаты расчета хорошо согласуются с характеристиками выпускаемых пром-стью гладкотрубных ИК и дают заниженные на 13% значения для оребренных ИК. Показатели ИК сильно зависят от равномерности и интенсивности орошения их поверхностей водой. Во избежание образования слоя накипи, резко ухудшающего рабочие характеристики, необходимо подавать в систему воду примерно в 2 раза больше кол-ва испаряемой воды и периодически заменять весь объем циркулирующей воды. Умягчение воды снижает величину накипеобразования. Обращается внимание на правильность установки секций труб, их присоединения к общим коллекторам и параллельного подключения нескольких ИК к одному ресиверу. Э. Н.

56931. Международный конгресс по холодильной технике. Клаймек (International congress of refrigeration. Klimek L.), Industr. Refrig., 1955, **129**, № 5, 20—24, 26 (англ.)

С 31 августа по 15 сентября 1955 г. в Париже происходил Международный конгресс по холодильной технике на котором были заслушаны и обсуждены 210 докладов. Дана краткая характеристика некоторых наиболее интересных докладов, посвященных вопросам разделения воздуха, сжижения хлора, тепловой изоляции, измерения т-ры, влажности и движения воздуха, определения термич. свойств теплоизоляционных материалов, психрометрич. диаграммам, электрич. аналогии при исследовании теплопередачи, компрессионному оборудованию и установкам, аккумулирующим холод с помощью льда. Ю. П.

56932. Международный конгресс по холодильной технике. — (International congress of refrigeration.—), Industr. Refrig., 1955, **129**, № 6, 22, 24, 26—28 (англ.)

Краткое изложение докладов, касающихся конструкций оросительных конденсаторов и электрич. гигрометра, охлаждения и хранения пищевых продуктов при пониженных т-рах, уноса масла перегретыми парами хладоагента, распределения циркуляционного воздуха в камерах, промышленного применения абсорбционных холодильных установок, судовых тепловых насосов, устройства барокамеры для исследований в области авиации, пароэжекционной установки для охлаждения р-ра сульфата Zn. Ю. П.

56933. Теория и практика техники низких температур. Юнгниккель (Anwendungen und Probleme der Tieftemperaturtechnik. Jungnickel H.), Technik, 1956, **11**, № 2, 130—135 (нем.)

56934. Диаграмма теплового баланса пароводяной эжекторной холодильной машины. Шумелишский М., Холодильн. техника, 1955, № 1, 12—14

Составлена диаграмма для машины производительностью ∾ 500 тыс. *ккал/час* по данным испытания на заводском стенде. А. Р.

56935. Термодинамические свойства дихлордифторметана. Келс, Орфео, Мирс (Thermodynamic properties of dichlorodifluoromethane. Kells Lyman F., Orfeo S. R., Mears Whitney H.), Refrig. Engng, 1955, **63**, № 10, 46—50 (англ.)

Получены уточненные значения термич. параметров фреона-12 (**I**) в диапазоне значений уд. объема V от 0,25 до 2,75 *л/г-мол* и т-р t от —38 до 110,5°, т. е. до критич. области. Предложено ур-ние состояния **I**: $P = RTd + d^2[RTB(d) - A(d) - C(d)/T^2]$, где $A(d) = 7{,}47149 + 0{,}188393\,d\,(1 - 6{,}0 \cdot 10^{-4}d^3)$; $B(d) = 0{,}10681 + 0{,}0078595\,d$ и $C(d) = 6{,}528837 \cdot 10^5 - 1{,}131515 \cdot 10^5\,[d\,(1 + 0{,}024\,d^2) \times e^{-0{,}024d^2}]$. Получено также ур-ние для определения давления насыщ. паров **I**: $\lg P_{ата} = 36{,}2408 - 1923{,}10/T - 12{,}76740 \lg T + 0{,}0088013\,T$. В приведенных выражениях: d — плотность, *мол/л*; T — т-ра в °K и $R = 0{,}082054$. А. Р.

56936. Предупреждение гидравлического удара. Бадж (A solution to liquid slugging. Budge J. J.), Refrig. J., 1955, **9**, № 5, 29—30; Refrig. Mag., 1955, July (англ.)

В холодную погоду происходит переполнение резервуара с жидким NH_3 из-за неполного испарения NH_3 в испарителях холодильной установки, связанной со всасывающей линией компрессора; это может вызвать гидравлич. удар и аварию компрессора. Рекомендуется устанавливать дополнительный резервуар, в который сливается неиспарившаяся часть NH_3. Сосуд оборудован указателем уровня. Когда уровень жидкого NH_3 достигает определенной величины, резервуары разъединяют с помощью вентиля. Затем резервуар соединяется с нагнетательной линией компрессора, давление в нем возрастает, и жидкость передавливается в магистральный трубопровод жидкого NH_3, после чего восстанавливается прежняя система коммуникаций. Ю. П.

56937. **Простой способ расчета общего количества пара и количества пара в каждом корпусе, потребляемого в многокорпусной выпарной установке при прямом токе и противотоке. Д и н С ю й - х у а й** (逆流和平流加料時多效蒸發器的 蒸汽用量和各效蒸發量的計算簡法. 丁緒淮), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 69—72 (кит.)

56938. **Унос в выпарных аппаратах. М а н о в и ц, Б р е т т о н, Х о р р и г а н** (Entrainment in evaporators. M a n o w i t z B., B r e t t o n R. H., H o r r i g a n R. V.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 7, 313—319 (англ.)

Изучалось явление уноса в выпарных аппаратах при использовании их для очистки жидкостей от небольших кол-в радиоактивных в-в (РВ). Опыты проводились в змеевиковом вакуум-аппарате и аппарате с вертикальной трубчатой греющей камерой, работающем при естественной циркуляции р-ра. Поглощение РВ производилось в колонках барботажного типа, заполненных кольцами Рашига или стеклянной ватой. После отделения РВ пар конденсировался и конденсат возвращался в выпарный аппарат. Установлено, что конструкция испарителя на величину уноса не влияет. Фактор очистки, представляющий собой отношение активностей (в кюри/моль) исходного р-ра в выпарном аппарате и парового конденсата, составляет величину порядка 10^4—10^5. Отмечается, что чрезмерное пенообразование и унос брызг снижают фактор очистки. Наиболее эффективным поглотителем РВ является колонна, заполненная стеклянными волокнами и обеспечивающая удаление наиболее мелких частиц РВ. Запроектирована промышленная установка для очистки жидкостей от РВ с помощью выпаривания. С. К.

56939. **Изменение схемы отвода конденсата с грануляционных башен. М а т к о в с к и й А. Н., М е л е н т ь е в В. А., С т а р и к о в П. Я.,** Хим. пром-сть, 1955, № 8, 483

Предложена упрощенная схема отвода конденсата с грануляционных башен в цехах аммиачной селитры, которая исключает необходимость в насосах для перекачивания конденсата, сборнике конденсата, паропроводе вторичного пара от башни к аппаратам предварительной упарки и в нескольких конденсатоотводчиках, а также упрощает обслуживание установки. А. Р.

56940. **Очистка накипи в трубках греющей камеры выпарного аппарата для щелочи. Х а й д у** (Az aljlúg-besűrítő tisztítása. H a j d u I m r e), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, júliusa — augusztus, 26—27 (венг.)

Приводятся способ очистки и анализ накипи. М. М.

56941. **Частные коэффициенты переноса в градирнях. И н а д з у м и** (冷水塔における各個境膜容量係數・稻積彦二), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 11, 579—586 (япон.; рез. англ.)

Приводится анализ данных по охлаждению воды в градирнях, полученных рядом исследователей. Выведены ур-ния для расчета частных коэфф. тепло- и массоотдачи для градирен с деревянной пластинчатой и садкой, учитывающие скорости газа и жидкости и поверхность контакта: $h_L a = 5{,}95 \cdot 10^{-3} \times (D_w - S_h) L_1^{1,3} G_1^{0,66} [D_w(S_h + d_l)]^{-1}$; $k_{G_1} a = 0{,}380 (D_w - S_h) L_1^{0,21} G_1^{0,63} [D_w (S_h + d_l)]^{-1}$, где h_L — коэфф. теплоотдачи со стороны жидкости в *ккал/м² час град*; a — поверхность контакта в *м²/м³*; D_w — внутренний диаметр градирни в *м*; S_h — горизонтальное расстояние между элементами насадки в *м*; d_l — толщина пластины в *м*; L_1 — весовая скорость воды в *кг/час* на 1 *м* смоченного периметра; G_1 — весовая скорость сухого воздуха в *кг/час* на 1 *м²* свободного сечения колонны; k_{G_1} — коэфф. массоотдачи для газовой фазы в *кг/час м²* $(H_i - H)$ или *ккал/час м²* $(i_i - i)$; H_i — абс. влажность насыщ. воздуха при t_i в *кг/кг* сухого воздуха; H — абс. влажность сухого воздуха в *кг* влаги на *кг* сухого воздуха; i_i — энтальпия воздуха, насыщ. водяными парами при t_i, в *ккал/кг* сухого воздуха; i — энтальпия смеси воздуха и водяных паров в *ккал/кг* сухого воздуха. Дано ур-ние, связывающее общий коэфф. теплопередачи с частными коэфф. тепло- и массоотдачи: $1/(k'a) = 1/(k_{G_1} a) + 1/(h_L a) [(i_T - i_i) / (T - t_i)]_m$, где k' — общий коэфф. переноса энтальпии в *ккал/час м²* $(i_T - i)$; i_T — энтальпия воздуха, насыщ. водяными парами при T в *ккал/кг* сухого воздуха; T — средняя т-ра воды. Сопоставлены значения расчетных и опытных общих коэфф. теплопередачи. С. К.

56942. **Смешение газов в длинных трубопроводах. Д е й в и д с о н, Ф а р к у а р с о н, П и к к е н, Т э й л о р** (Gas mixing in long pipelines. D a v i d s o n J. F., F a r q u h a r s o n D. C., P i c k e n J. Q., T a y l o r D. C.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 5, 201—205 (англ.)

Исследован процесс массообмена в осевом направлении при турбулентном движении газа в длинных трубопроводах. Изучалось влияние изменения критерия Шмидта $(\mu/\rho D)$ на величину коэфф. массообмена в осевом направлении. Критерий Шмидта существенно влияет на коэфф. массообмена в радиальном направлении от неподвижного пограничного слоя к турбулентному потоку и для газов коэфф. массообмена примерно в 100 раз больше, чем для жидкостей. Эксперименты проводились со смесью, состоящей в основном из H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 и незначительных кол-в C_3H_6, C_3H_8 и тяжелых углеводородов. Критерий Шмидта был в 1000 раз меньше, чем в других исследованиях. Газ под давлением 14 *ати* протекал со средней скоростью $U = 3{,}6$ *м/сек* по трубопроводу радиусам $a = 76$ *мм*, длиной 2740 *м*. Для определения скорости диффузии в трубопровод из баллона при давл. 28 *ати* впускалось небольшое точно измеренное кол-во H_2. Появление H_2 на конце трубопровода и конц-ия его определялись анализом проб, отбираемых каждые 3 сек. Потеря давления в трубопроводе, необходимая для вычисления коэфф. трения C_f, определялась по разнице давлений в 2 сосудах, подключенных во время опыта одновременно в начале и конце трубопровода. Опыты показали, что коэф. массообмена в осевом направлении практически не зависит от величин критерия Шмидта и может быть вычислен как для жидкостей, так и для газов по ф-ле: $K = 7{,}14\ aU\sqrt{C_f}$. Э. Н.

56943. **Кинетика многоступенчатых процессов разделения бинарных смесей. Скорость приближения к стационарному состоянию. Б а б к о в С. И., Ж а в о р о н к о в Н. М.,** Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 877—880

Для вывода ур-ний скорости приближения к стацио-

нарному состоянию в реальных процессах разделения бинарных смесей по открытой схеме принято, что: 1) с самого начала процесса конц-ия тяжелого компонента в газовой фазе в любом сечении колонны выше равновесной, вследствие чего массообмен начинается одновременно на всех ступенях; 2) конц-ия тяжелого компонента на любой ступени «к» колонны растет от исходной конц-ии N_0 и одновременно на всех ступенях колонны достигает практически предельной величины, асимптотически приближаясь к $\overline{N}_k = N_0\alpha^k/[1 + N_0 \times \times (\alpha^k - 1)]$ (1), где α — коэфф. разделения (относительная летучесть). В любой момент времени распределение конц-ий компонента по ступеням колонны выражается ур-нием: $(N_h - N_0) / (N_1 - N_0) = (\overline{N}_h - N_0) / (N_1 - N_0)$, где N_1 — конц-ия тяжелого компонента на 1-й (верхней) ступени колоны, а N_k — на k ступени. Выведено ур-ние, описывающее ход обогащения во времени, которое в ряде случаев разделения изотопов, когда в ур-нии (1) $\overline{N}_h \approx N_0 \cdot \alpha^k$, приводится к виду: $t = (1/L)\,[\alpha/(\alpha-1)] \times \times \{[H(\alpha/(\alpha-1)) + V_0](\alpha^n - 1) - nH\} \ln \{(\alpha^n - 1)/[\alpha^n - -(N/N_0)]\}$, где t час — время; L моль/час — нагрузка колонны; H моль — удерживающая способность одной ступени; V_0 моль — емкость куба; n-число ступеней в колонне. Полученные ур-ния применимы, с некоторыми ограничениями, к случаю разделения по закрытой схеме. Расчеты хорошо совпадают с эксперим. данными авторов и других исследователей. Ю. П.

56944. О механизме переноса вещества на границе раздела газ — жидкость при интенсивном перемешивании. Кишиневский М. Х., Серебрянский В. Т., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 27—32

Исследовалась кинетика поглощения H_2, N_2 и O_2 дистилл. водой. Показано, что в условиях высокой турбулентности молекулярная диффузия практически не играет никакой роли в процессе переноса в-ва со свободной поверхности в жидкость. Решающим фактором в этом процессе является турбулентная диффузия. В. Р.

56945. Теории массообмена при горении слоя топлива. Силвер, Маккей (Mass transfer theories of fuel bed combustion. Silver R. S., Mackay R. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 8, 267—271 (англ.)

Сопоставляются различные теории горения в слое угля, базирующиеся на массообмене. Приводятся графики изменения конц-ии O_2, CO и CO_2 по высоте слоя топлива, вычисленные по различным теориям. Отмечаются серьезные расхождения как величин конц-ии газов, вычисленных по каждой из теорий, так и значений коэфф. переноса. Подчеркивается неправомерность перенесения опытных данных по коэфф. переноса, полученных при продувании воздуха через холодный зернистый слой, на реальные неравновесные условия горения слоя топлива. Э. Н.

56946. Достижения в области дистилляции в 1955 году. Фрешуотер, Бетс (Progress in distillation during the past year. Freshwater D. C., Betts R. A.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1905, 145—151 (англ.)

Краткий обзор работ, опубликованных в 1955 г. в периодич. литературе и посвященных следующим вопросам: 1) фазовое равновесие жидкости и пара в бинарных и многокомпонентных смесях (исследования отдельных смесей, методы обработки опытных данных, методы расчета равновесных составов); 2) некоторые физ. свойства в-в (вязкость жидкостей, теплопроводность газов, теплоемкость, поверхностное натяжение и др.); 3) теория и расчет процессов ректификации бинарных и многокомпонентных смесей; 4) анализ и исследования работы тарельчатых и насадочных колонн (новые типы тарелок и насадки, предельные нагрузки, унос, интенсификация обмена и др.); 5) исследование механизма обмена (образование пузырьков, массообмен); 6) контроль и регулирование дистилляционных процессов. Библ. 66 назв. Ю. П.

56947. Механические аналоги процессов перегонки жидкостей. Алексеев Н. Д., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 12, 91—100

Предложены ур-ния для приближенного расчета упругости паров компонентов бинарной смеси взаимно растворимых жидкостей, не подчиняющихся закону Рауля. Парц. давление низкокипящего компонента «А» — p_a и парц. давление высококипящего компонента «В» — p_b рассчитываются из ур-ний: $p_a = ax^3 - -2a\,x^2 + (P_A + a)\,x$; $p_b = a_1(1-x)^3 - 2a_1(1-x)^2 + +(P_B + a_1)(1-x)$. Суммарная упругость паров над р-ром π может быть рассчитана из ур-ния: $\pi = a\,[(P_A - -P_B)/(P_A)\cdot x^3 + a\,[(P_B - 2P_A)/P_A]\cdot x^2 + (P_A - P_B + +a)\,x + P_B$, где P_A и P_B — упругости паров чистых компонентов при данной т-ре, x — мольная доля компонента «А» в жидкости, a и a_1 — коэфф. определяемые из соотношений $a = 4P_A\,(2\pi_{0,5}/(P_A + P_B) - 1)$ и $a_1 = = aP_B/P_A$ ($\pi_{0,5}$ — упругость паров над р-ром при $x = 0,5$) Указывается, что нахождение кривых упругостей паров и кривой суммарной упругости может быть осуществлено также при помощи механич. моделирования процесса. Метод механич. моделирования процесса перегонки основывается на аналогии между ур-ниями упругостей паров и ур-ниями упругой линии балки, лежащей на двух опорах. С. К.

56948. Об исследовании жидких смесей. Часть II. Оршаг (O badaniu mieszanin ciekłych. Cześć II. Orszagh A.), Przem. chem., 1955, **11**, № 3, 133—134 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассмотрен процесс дистилляции полиазеотропных двухкомпонентных и трехкомпонентных смесей. В основу положена зависимость процесса дистилляции полиазеотропных жидких смесей от характера образующихся азеотропов, кривых равновесия и колич. соотношения компонентов. Библ. 7 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 12554 С. Я.

56949. Коэффициент полезного действия ситчатых тарелок. Фосс, Герстер (Liquid-film efficiencies on sieve trays. Foss Alan S., Gerster J. A.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 1, j28—j34 (англ.)

Исследована эффективность ситчатых тарелок (СТ) в условиях сосредоточения всего сопротивления переносу в-ва в жидкой фазе. С этой целью осуществлялась десорбция O_2 из воды в воздух, который проходил через отверстия в тарелке. Опыты проводились с тремя различными СТ, общими для которых являлись диаметр отверстий 4,75 *мм*, толщина тарелки 1,6 *мм*; отверстия располагались в вершинах правильных треугольников с различным шагом, причем суммарная площадь отверстий составляла 4,16; 8,0 и 10,6% поверхности СТ. Расход жидкости изменялся в пределах 3,7—8,7 *л* на 1 *см* длины сливного порога, скорость газа в отверстиях СТ составляла 13,7—24 *м/сек*; высота сливного порога 24,4; 50,8 и 101,6 *мм*. Детали установки описаны в работе Герстера и др. (Gerster J. A., Bonnet W. E., Hess I. H., Chem. Engng Progr., 1951, **47**, 523). При отсутствии перемешивания жидкости в направлении ее движения на СТ к.п.д. определяется выражением: $E_L = = (x_1 - x_2)/(x_1 - x^*)$ (1), где x_1, и x_2 — мол. доли растворенного в жидкости в-ва на входе и выходе СТ; x^* — равновесное содержание. Величина E_L связана с числом единиц переноса в-ва в жидкой фазе соотно-

шением: $N_L = \ln(1 - E_L) = k_L \cdot a \cdot Z_F / L$ (2), где $K_L \cdot a$ — объемный коэфф. массоотдачи со стороны жидкости; Z_F — высота слоя вспененной жидкости над плоскостью СТ; L — молярный расход жидкости, отнесенный к единице активного сечения СТ. Влияние перемешивания жидкости на СТ определить затруднительно. Установлено, что при длине пути жидкости на СТ, равной 400 *мм*, в указанных пределах расхода жидкости гидравлич. напор на СТ пренебрежимо мал; для расхода 12,4 *л/см* и при длине пути 1140 *мм* напор составляет $\sim$15 *мм*. Эффективность СТ определяется главным образом поверхностью контакта в слое пены и временем соприкосновения жидкости и газа. Опытные данные показывают, что поверхность контакта в единице объема возрастает с увеличением газового потока; скорость газа в отверстиях СТ не имеет большого значения. Величина E_L резко уменьшается с возрастанием расхода жидкости. Величина N_L прямо пропорциональна времени контакта. Приведены данные о сопротивлении сухих и работающих СТ. Ю. П.

56950. Основные принципы выбора растворителя для разделения азеотропных систем методом экстрактивной дистилляции. Кафаров В. В., Гордиевский Л. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 176—183

Правильный выбор р-рителя предопределяет возможность и эффективность применения метода экстрактивной дистилляции, в частности к азеотропным смесям. Р-ритель должен изменить летучесть системы, повысив в разной степени коэфф. активности компонентов смеси. Проанализированы методы выбора р-рителя, основанные на: 1) данных по равновесию в бинарных системах; 2) данных по азеотропизму. 1-й метод применим в тех случаях, когда известны данные о равновесии жидкости и пара для соответствующих бинарных систем, что практически случается редко. 2-й метод позволяет выбрать р-ритель либо из гомологич. ряда разделяемых продуктов (Sheibel E. G., Chem. Engng Progr., 1948, **44**, № 12, 927), либо из другого класса соединений. Авторами разработана методика выбора р-рителя из другого класса соединений, а также предложен новый метод, основанный на анализе разности т-р кипения разделяемых компонентов и их смесей азеотропного состава, образуемых с предполагаемым р-рителем. Последний метод является единственно возможным при подборе р-рителя для разделения систем, состоящих из компонентов одного гомологич. ряда. Ю. П.

56951. Существующие тенденции в области абсорбции газов. Фрешуотер (Present trends in gas absorption. Freshwater D. C.), Industr. Chemist, 1954, **30**, № 352, 223—227 (англ.)

В области теории газовой абсорбции намечается отказ от так называемой двухпленочной теории Уитмена. В связи с тем, что существование ламинарной пленки, через которую перенос в-ва осуществляется молекулярной диффузией, никогда не было экспериментально подтверждено, появились новые представления о механизме переноса, основанные на предположениях о непрерывном или спорадическом обновлении контактной поверхности, а также на кинетич. теории. В последнем случае было получено простое ур-ние, определяющее коэфф. массоотдачи K_G со стороны газа: $K_G = 1 \cdot 10^{-6} \times (v + 60)/(M^{1/2} p^{1/3})$, где v (*см/сек*) — скорость газа; p (*ата*) — общее давление и M — мол. вес газа. Это ур-ние хорошо согласуется с многочисленными опытными данными, полученными с плоскими поверхностями жидкости. Ведутся также работы по исследованию абсорбции из газовых пузырьков, поднимающихся в различных жидкостях; установлено, что массообмен зависит от циркуляции газа внутри пузырька, интенсивность которой определяется диаметром d пузырька: при $d < 0{,}4$ *см* циркуляции не происходит. Очень большое влияние оказывают поверхностноактивные в-ва, которые сосредотачиваются на поверхности пузырьков и препятствуют массообмену. В области промышленной аппаратуры появились новые эффективные типы скрубберных насадок, которые обладают развитой поверхностью и в то же время оказывают небольшое сопротивление газовому потоку (седлообразная насадка из проволочной ткани, металлич. и керамич. кольца сложной конфигурации). Применяются также механич. скрубберы, в которых жидкость разбивается на мелкие капли вращающимися перегородками, образующими лабиринтные каналы для газового потока; такие скрубберы компактны, высокопроизводительны, пригодны для работы с вязкими поглотителями, но по затрачиваемой мощности неэффективны. Так механич. скруббер, эквивалентный 5 теоретич. тарелкам, потребляет такую мощность, которой хватило бы для подачи того же кол-ва газа в скруббер с 250 тарелками, работающий под атмосферным давлением. Библ. 31 назв. Ю. П.

56952. Абсорбция двуокиси углерода щелочными растворами. Эдуардс, Робертсон, Рамфорд, Томсон (The absorption of carbon dioxide by alkaline solutions. Edwards G., Robertson R., Rumford F., Thomson I.), Industr. Chemist, 1954, **30**, № 358, 553—554 (англ.)

Для изучения возможности ускорения процесса абсорбции CO_2 щел. р-ром проведены опыты, основывающиеся на предположениях, что при смешении NH_3 и CO_2 в газовой фазе и контактировании образующейся газовой смеси с водн. поверхностью высокая поверхностная конц-ия компонентов способствует быстрому переходу обоих реагентов в водн. среду и что турбулентное состояние водн. поверхности приводит к возрастанию абсорбции. Опыты заключались в предварительном смешении CO_2 и NH_3 в газовой фазе и проведении процесса абсорбции CO_2 щел. р-ром в аппарате, где поверхностный слой непрерывно обновлялся благодаря перемешиванию абсорбирующего р-ра. Сконструирована реакционная камера с отверстиями для впуска CO_2 и NH_3 и воды, разбрызгиваемой в камере. Скорости подачи газов регулировались так, чтобы они поступали в камеру в эквивалентных кол-вах. Опыты не показали существенного ускорения абсорбции по сравнению с обычным процессом поглощения CO_2 водн. р-ром NH_3. Для 2-й группы опытов сконструирован скруббер с вращающимся валом, на который насажены концентрически расположенные кольца. Абсорбирующая жидкость подавалась в скруббер центробежным насосом и вытекала из него в ресивер. Установлено, что при применении такого скруббера могут быть получены большие скорости абсорбции. Выяснено влияние конструктивных особенностей колец, скорости их вращения, скорости газа и кол-ва жидкости на скорость абсорбции. П. П.

56953. Пульсирующие потоки и пульсирующие экстракторы. Сироцука (脈動流および脈動抽出塔. 城塚正), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 12, 652—657 (япон.)

Обзор. Библ. 24 назв. Б. Г.

56954. Многоступенчатая экстракционная установка. Фенске, Лонг (A versatile multistage extraction unit. Fenske M. R., Long R. B.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 4, 194—198 (англ.)

Описан лабор. многоступенчатый экстрактор (Э), состоящий из ступеней смешивания — отстаивания, расположенных одна над другой. Легкая и тяжелая фазы движутся в каждой ступени прямотоком, а между ступенями — противотоком. Внутри каждой ступени

фазы перемешиваются двумя перфорированными пластинами, совершающими возвратно-поступательное движение, причем частоту и амплитуду колебаний пластин можно регулировать. Между ступенями помещены нагревательные элементы для регулирования т-ры в Э. Каждая ступень снабжена кранами для отбора проб из различных частей ступени. По составам проб можно построить равноосную и рабочую линии процесса экстракции. Разделяемый материал и р-ритель могут быть введены в любую ступень Э. Аппарат сконструирован для работы под давлением до 21 *ат* при 5,5°. Емкость Э 12 *л*, число ступеней 20. Была изучена зависимость степени экстракции от интенсивности перемешивания для систем *н*-гептан — метилциклогексан — анилин, вода — пиридин — нонан. К. п. д. ступеней достигал 95—100% при высокой пропускной способности по обеим фазам. Показано, что высокая эффективность достигается за счет перемешивающего действия пластин. Были проведены также опыты по теплопередаче в Э на системе вода — низковязкое масло из нефти (вязкостью 150 секунд по Сейболту при 65,5°) и определены коэфф. теплопередачи. Оказалось, что величины коэфф. теплопередачи не зависят от интенсивности перемешивания в Э. К. В.

56955. Применение пульсации при экстракции в системе жидкость — жидкость. Чантри, Берг, Унгандт (Application of pulsation to liquid-liquid extraction. Chantry W. A., Berg R. L., von, Wiegandt H. F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1153—1159 (англ.)

Исследована работа насадочной (НК) и тарельчатой (ТК) пульсационных экстракционных колонн. Обе колонны изготовлены из боросиликатной стеклянной трубы диам. 40 *мм* и длиной 1220 *мм*. НК на высоту 685 *мм* заполнена фарфоровыми кольцами Рашига размером 6,3×6,3 *мм* при толщине стенки 0,8 *мм*; свободный объем сухой насадки ~ 58%. ТК содержит 11 ситчатых тарелок, удерживаемых на расстоянии 75 *мм* одна от другой центральным стержнем; применены два типа тарелок: с 24 отверстиями диам. 1,2 *мм* и с 24 отверстиями диам. 2 *мм*. Пульсатор обеспечивал частоту колебаний до 300 в 1 мин. при амплитуде от 0 до 10 *мм*; колебания сообщались через промежуточную U-образную трубку, заполненную ртутью. Опыты проводились с системами: метилизобутилкетон — уксусная к-та — вода и этилацетат — уксусная к-та — вода; почти во всех опытах производилась экстракция нейтр. р-рителем из 20%-ного водн. р-ра уксусной к-ты, причем р-р был сплошной фазой. Полученные данные использовались для вычисления высоты, эквивалентной теоретич. ступени (HETS) для НК и среднего к. п. д. тарелки в ТК. Применительно к НК установлено: 1) величина HETS изменяется обратно пропорционально объемной скорости р-рителя в степени 0,37; 2) пульсации повышают втрое эффективность НК; 3) для заданной частоты существует оптимальная амплитуда, обеспечивающая наивысшую эффективность; 4) увеличение частоты или амплитуды пульсаций связано с возрастанием эффективности лишь до определенного предела, за которым она снижается вплоть до захлебывания колонны; 5) высокие частоты при малых амплитудах дают больший эффект и потому сопряжены с меньшими энергетич. затратами; 6) при пульсациях предельная нагрузка колонны снижается всего на 5—10%; 7) изменения в кол-вах поступающих жидкостей сказываются на результатах разделения при наличии пульсаций в меньшей мере, чем в обычной НК. На основании данных, полученных для ТК, установлено: а) для ситчатых тарелок пульсационной колонны средний к. п. д. может достигать 70%; б) производительность ТК выше, чем НК при той же эффективности разделения; в) меньшие отверстия в тарелках повышают к. п. д., однако более склонны к загрязнению и уменьшают производительность ТК. Ю. П.

56956. Сушка красителей и полупродуктов центробежным распылением. Кафаров В. В., Шапиро С. И., Хим. пром-сть, 1955, № 8, 465—475

На распылительном стенде без сушильной камеры и в специально сконструированной сушильной установке в среде горячего теплоносителя экспериментально исследовано влияние различных факторов на эффективность процесса распылительной сушки красителей. Испытано восемь типов распылительных дисков (открытый тарельчатый, закрытые с соплами и перегородками различного вида) с диаметрами $D=250$ *мм* при окружных скоростях W до 200 *м/сек*. Расход жидкости G изменялся от 30 до 1800 *л/час*. Распылению подвергались р-ры $NaCl$, Na_2SO_4, $CaCl_2$, натриевые соли бензолсульфокислоты и суспензии железоокисного пигмента желтого. Для всех дисков обнаружено увеличение дисперсности с возрастанием W, наименьшие капли $<10\ \mu$ получены с помощью плоского закрытого диска с зубьями и трехъярусного диска с перегородками и зубьями. Наихудшим оказался трехъярусный гладкий диск с отверстиями, в котором при распылении суспензии происходило отложение и агрегирование твердой фазы. Установлено, что при больших скоростях дисперсность капель не зависит от G. С возрастанием G растет диаметр факела распыления жидкости, и поэтому при больших G рекомендуется работать с высокими числами оборотов диска n, обеспечивающими $W = 180$—200 *м/сек*. Характер изменения плотности факела не зависит от конструкции диска, однако значение максим. плотности не совпадает для разных дисков. Чистая мощность, потребляемая на распыление наиболее эффективными дисками, может быть подсчитана по ур-нию: $N_p=1{,}91\cdot10^{-3}\ G\cdot W^2$ *квт*. Исследование процесса сушки производилось в полузаводской установке с сушильной башней диам. 2 *м* и высотой 2,8 *м*; сушке подвергались кубовые и тиоиндигоидные красители, красители для ацетатного шелка, пигменты, индиго, а также ускорители вулканизации резины и другие продукты. Установлено, что красители после распылительной сушки не изменяют своих колористич. свойств и этот процесс можно вести при т-ре поступающих газов 150—280°. При $D=250$ *мм* и $n=10\,000$ об/мин ~92—95% красителя имеет размер частиц с радиусом $\leqslant 1\ \mu$. Лучшие условия смешения факела с газовым потоком имеют место при вводе горячего воздуха через штуцеры в крышке камеры. Для полного использования объема камеры отвод теплоносителя следует производить из центра. А. Р.

56957. Радиационная сушка лакокрасочных покрытий. Хант (Electric radiant heating for paint drying and stoving processes. Hunt F.), Electroplat. and Metal Finish, 1955, **8**, № 10, 343—346, 366 (англ.)

Применяются два типа источников нагрева — лампы накаливания (ЛН) с нитью, нагретой до т-ры ~2200°, и металлич. нагревательные элементы (МНЭ), работающие при т-ре 750—800°. Несмотря на более низкую эффективность МНЭ применяются значительно чаще, так как обеспечивают более высокие уд. нагрузки (до 32 *квт/м*²) по сравнению с ЛН (до 11 *квт/м*²) и позволяют проще регулировать температурный режим. Радиационные сушилки по сравнению с конвекционными сушильными печами сокращают продолжительность процесса сушки, экономят производственную площадь, лучше приспособлены для поточных конвейерных линий при массовом произ-ве и т. п. Дано краткое описание их конструктивных особенностей и способов регулирования температурного режима. Э. Н.

56958. Техника проведения химических процессов под высоким давлением. Райхле (Die Technik der

chemischen Hochdruckverfahren. R a i c h l e L.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, **28**, № 3, 203—213 (нем.; рез. англ., франц.)

На примере известных хим. процессов, имеющих большое промышленное значение (синтезы аммиака, метанола и бензина), рассмотрены пути совершенствования аппаратуры высокого давления по следующим основным направлениям: создание легированных сталей и сплавов, устойчивых при высоких т-рах и давлениях к коррозии; отвод и использование реакционного тепла; создание конструктивных форм аппаратов, имеющих при данном реакционном объеме наименьший вес. Материал иллюстрирован чертежами аппаратов и их узлов, а также схемами установок. В. Р.

56959. Расчет бункера с учетом предотвращения сводообразования над выпускным отверстием. С м и т (Design a hopper that won't arch. S m i t h J u l i a n C.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 9, 167—168 (англ.)

Отмечается, что разгрузочное отверстие у дна бункера и статич. давление материала в этом месте должны быть достаточно велики, чтобы предотвратить сводообразование над отверстием и дать удовлетворительную скорость разгрузки. Рассматриваются 2 типа бункера с вертикальными и с наклонными стенками. Приведены ф-лы расчета давления на основание бункера и давления на различных глубинах для случаев: а) угол наклона стенок к вертикали $<5°$ (на основание круглого бункера давит цилиндр материала); б) наклон стенок к вертикали $>5°$ (на основание давит расширяющийся кверху усеченный конус материала). С. З.

56960 К. Прикладная термодинамика. Изд. 3-е. **Н о р р и с** (Applied thermodynamics; formerly Heat power. 3d ed. N o r r i s E a r l e B e r t r a m. McGraw-Hill 1955. 490 p., ill., 7.50 doll.) (англ.)

56961 К. Современные промышленные процессы. М о р р и с (Modern manufacturing processes. M o r r i s J o e L a w r e n c e. Englewood Cliffs, N. J. Prentice-Hall; London, Bailey & Swinfen, 1955, xi, 533 pp., ill., 75 sh.) (англ.)

56962 К. Процессы и аппараты химической технологии (Учебник для хим. техникумов МХП). П л а н о в с к и й А. Н., Р а м м В. М., К а г а н С. З., М., Госхимиздат, 1955, 580 стр., илл., 14 р. 50 к.

56963 К. Аппаратостроение и химическая техника (Apparatebau und chemische Technik. Weinheim, Verl. Chem, 1954, 242 S., ill., 25.90 DM) (нем.)

Юбилейный сборник к 25-летию Ин-та аппаратостроения и технологии Высшего Технич. Училища в Карлсруэ. Содержит 8 докладов и статей. В. Ж.

56964 К. Материалы химической техники. П ь я т т и (Werkstoffe der chemischen Technik. P i a t t i L u i g i. Aarau-Frankfurt a. M., Sauerländer, 1955, 388 S., ill., 28.— DM) (нем.)

56965 К. Теплота. Изд. 2-е. **С и м о н е** (La chaleur. 2 éd. S i m o n e t R o g e r. Paris, Presses univ. France, 1955, 128 p., ill., 153 fr.) (франц.)

56966 К. Кристаллизация в химической промышленности. Л е щ и н с к и й (Krystalizacja w przemyśle chemicznym. L e s z c z y n s k i S t a n i s ł a w. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1956, 223, 1 nlb. s., il., 16.40 zł.) (польск.)

56967 Д. Зависимость коэффициентов массоотдачи от физических переменных в процессе экстракции в системе жидкость — жидкость. Л а с т о в и ц а (Correlation of mass-transfer coefficients with physical variables in liquid-liquid extraction. L a s t o v i c a J o h n E u g e n e, Jr. Doct. diss., Virginia Polytechn. Inst., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 7, 1218—1219 (англ.)

Исследовано влияние физ. свойств и гидродинамич. условий на коэфф. массоотдачи при противоточной экстракции в жидкой фазе. На основании опытных данных, приведенных в литературе для 5 бинарных систем, при т-ре $27 \pm 2°$ и весовых скоростях фаз $< 49\,000$ *кг/м² час* коэфф. массоотдачи со стороны р-рителя k_s с точностью до 82% выражается ур-нием: $k_s d/D_s = 2{,}6629 \times 10^{17} [d\sigma/(\mu_s D_s)]^{-1{,}0116} \times (\mu_w/\mu_s)^{-10{,}0508} [\mu_s/(\rho_s D_s)]^{-4{,}1715} \times (dG/\mu_s)^{0{,}9271}$ (1). В тех же условиях коэфф. массоотдачи со стороны водн. р-ра k_w определяется с точностью до 29% ур-нием: $k_w \cdot d/D_w = 0{,}5522 [d\sigma/(\mu_w D_w)]^{0{,}6701} \times (\mu_w/\mu_s)^{0{,}2537} [\mu_w/(\rho_w D_w)]^{-1{,}4600} \times (dG/\mu_w)^{0{,}3968}$ (2). В этих ур-ниях: d — диам. экстракционной колонны; D — коэфф. диффузии; σ — поверхностное натяжение; μ — вязкость; ρ — уд. вес; G — весовая скорость; индекс «s» соответствует р-рителю; индекс «w» — водн. р-ру. Выражения в левой части ур-ний (1) и (2), а также выражения, заключенные в скобках в правой части этих ур-ний, представляют собою безразмерные комплексы. При весовых скоростях обеих фаз $< 49\,000$ *кг/м²час* взаимное влияние их на коэфф. массоотдачи отсутствует. Если скорость одной из фаз превышает 49 000 *кг/м² час*, а для другой фазы она меньше этой величины, то коэфф. массоотдачи со стороны медленно движущейся фазы всецело определяется весовой скоростью быстро движущейся фазы. Значения коэфф. массопередачи, вычисленные на основании значений коэфф. массоотдачи, определенных по предложенному методу, хорошо согласуются с опытными данными для экстракторов различных конструкций. Приведены результаты фотографич. исследования профиля скоростей при противоточном движении взаимодействующих фаз с различными скоростями. Установленные колебания коэфф. массоотдачи в зависимости от скорости движения фаз объяснены на основании этих результатов. Ю. П.

56968 Д. Кристаллизация при охлаждении и перемешивании растворов барботирующим воздухом. П а в л о в В. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральск. политехн. ин-т, Свердловск, 1956

56969 Д. Проектирование непрерывнодействующих реакторов. Часть I. Графический расчет непрерывнодействующего реактора с мешалкой. Часть II. Регулирование непрерывнодействующего реактора с мешалкой. Б и л у (Studies on continuous reactor design: part I: graphical design of continuous stirred tank reactors. Part II: control of continuous stirred tank reactors. B i l o u s O l e g h. Doct. diss., Univ. Minnesota, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 1033—1034 (англ.)

56970 Д. Теоретический и экспериментальный анализ квазиизотермических непрерывнодействующих трубчатых реакторов в зависимости от химических, термических и гидродинамических переменных. О г б е р н (A theoretical and experimental analysis of quasi-isothermal continuous tubular reactors in terms of chemical, thermal, and fluid dynamic rate variables. O g b u r n H u g h Bell. Doct. diss. Princeton Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1362—1363 (англ.)

56971 П. Электрофильтр с пневматическим встряхиванием электродов (Elektrofilter mit einer pneumatischen Klopfvorrichtung.) [Ventilator A.-G.]. Швейц. пат. 292405, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3934—3935 (нем.)]

Для подвода тока устанавливается высоковольтный проходной изолятор, в котором имеется проход для сжатого воздуха, приводящего в действие, встряхивающее устройство. Сжатый воздух, действуя на спец. поршень,

натягивает коронирующие электроды. При резком уменьшении давления происходит падение поршня и коронирующие электроды освобождаются от приставшей к ним пыли. Я. Д.

56972 П. Метод пневматической выгрузки пыли, осажденной из газов в электрофильтрах. **Бек** (Verfahren zum pneumatischen Abfördern des in Elektrofiltern aus Gasen abgeschiedenen Staubes. Beck Karl) [Deutsche Babcock und Wilcox-Dampfkessel-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 935123, 10.11.55

Предложена упрощенная схема очистки транспортирующего воздуха (ТВ) пневмоустановок, используемых для выгрузки осевшей пыли из электрофильтров (ЭФ). Освободившись от основной части пыли в циклонах, ТВ подается на вход ЭФ, где, смешиваясь с очищаемым газом (ОГ), подвергается окончательной очистке. При этом к. п. д. ЭФ практически не снижается, так как кол-во ТВ по отношению к кол-ву ОГ весьма незначительно. Схема позволяет устранить дорогостоящее и громоздкое оборудование для окончательной очистки ТВ. В. Г.

56973 П. Способ промывки газа. **Ёсида, Исино, Мацуура, Кэсамару** (ガス冷却及び洗滌法. 吉田晉, 石野紀元, 松浦保, 袈裟丸俊信), 三池合成工業株式會社 Миике госэй когё кабусики кайся. Япон. пат. 1062, 19.02.55

Охлажденный очищаемый газ, содержащий тяжелые углеводороды, частицы угля и другие не растворимые в воде примеси, промывают водой, к которой добавляют поверхностноактивные в-ва (Na-соль сульфокислоты додецилбензола и Na-соль сульфокислоты бутилнафталина). В результате этого эмульгирующая и пенообразующая способности промывной воды увеличиваются, что предотвращает осаждение примесей на стенках оборудования и трубопроводов. М. Г.

56974 П. Метод разделения материалов различного удельного веса способом осаждения. **Вендеборн** (Verfahren zur Aufbereitung von Stoffen verschiedenen spezifischen Gewichtes nach dem Sinkscheideverfahren. Wendeborn Helmut) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 927021, 28.04.55

Осадительный метод разделения требует применения суспензий (С) с большим уд. весом. Для изготовления таких С предложено использовать новые искусств. материалы (ИМ), получаемые спеканием или сплавлением железа, железных руд, окислов Pb, B, Bi и Sb. Физ.-хим. свойства полученных конгломератов могут изменяться в широких пределах в зависимости от содержания компонентов. При сохранении высокой магнитной проницаемости, необходимой для регенерирования твердой фазы, ИМ обладают большим уд. весом, повышенной коррозионной стойкостью к воде, не вызывают эррозии материалопроводов и превосходят по своим качествам применявшиеся ранее естественные и искусств. материалы (магнетит, ферросилиций и т. п.). Использование ИМ с большим уд. весом позволяет уменьшить их расход на единицу объема суспензии и снизить ее вязкость. В. Г.

56975 П. Разделение смесей. **Рахноваки** (Separation of mixtures. Rahnowahy V.). Австрал. пат. 16-565, 5.05.55

Способ разделения пульпы, в состав которой входит измельченный твердый материал, на фракции с различным по уд. весу содержанием твердого в-ва, состоит в том, что пульпа вводится в верхнюю часть вертикального сепаратора и движется спиралеобразно вниз. При этом поток разделяется на две части: центральную, содержащую твердое в-во меньшего уд. веса и выводимую из сепаратора через осевое отверстие, и периферийную — с материалом, обладающим бо́льшим уд. весом; последняя часть материала выводится из аппарата тангенциально через отверстие в боковой стенке. Регулируя скорость подачи жидкости, скорости выхода периферийного и центрального потоков, можно получить желаемое содержание твердого материала в каждом из потоков. Ю. С.

56976 П. Способ фильтрации на вращающихся ячейковых фильтрах (Process and apparatus for filtration with rotary cellular filters) [Edeleanu Ges.]. Англ. пат. 715251, 8.09.54

Фильтр имеет зоны фильтрации (I), промывки (II), обезвоживания (III) и разгрузки осадка (IV), осуществляемой с помощью давления газа на внутреннюю поверхность фильтрующей ткани. Для улучшения условий работы фильтра между зонами I и II, а также III и IV имеются небольшие дополнительные зоны, в которых давление на наружную и внутреннюю поверхности ткани одинаковое. Это достигается установкой спец. клапанов, соединяющих пространство соответствующей ячейки с атмосферой или с резервуаром, содержащим инертный газ. Ю. Д.

56977 П. Вращающийся вакуум-фильтр. **Ламла** (Cell filter. Lamla V.). Англ. пат. 718922, 24.11.54

Описан вращающийся барабанный вакуум-фильтр с наружной и внутренней фильтрующими поверхностями, между которыми находятся перфорированные трубки, предназначенные для отвода фильтрата и промывной жидкости и соединенные с распределительным устройством. Ю. Д.

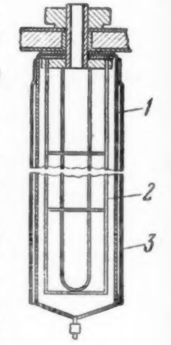
56978 П. Мешочный фильтр. **Шейдт** (Bag filters. Scheidt W.). Англ. пат. 713698, 18.08.54

Конструкция шарнирного каркаса для мешочных фильтров отличается тем, что часть каждой цепи внутри каркаса заменена спиральной пружиной, поддерживающей цепь в натянутом состоянии. Можно заменить также всю цепь спиральной пружиной, резиновой трубкой, скрученной резиновой лентой или плетеным резиновым шнуром. Ю. Д.

56979 П. Фильтр (Filtration systems.) [Standard Telephones & Cables., Ltd]. Англ. пат. 717779, 3.11.54

В вертикальном цилиндрич. сосуде соосно установлены внутренняя перфорированная трубка и окружающий ее фильтровальный патрон. Верхний конец трубки соединен с атмосферой, а нижний — с приемником фильтрата. В пространство между стенками сосуда и патрона поступает фильтруемая жидкость, фильтрат проходит сквозь поры патрона и удаляется по трубке. Патрон во время фильтрации приводится во вращение, вследствие чего твердые частицы под действием центробежной силы отделяются от фильтрующей поверхности. А. Р.

56980 П. Фильтр (Filters) [Canning and Co., Ltd]. Англ. пат. 715538, 15.09.54

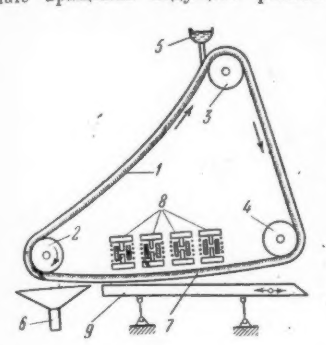


Фильтр для очистки электролитич. р-ров, используемых в процессе электроосаждения металлов, состоит из мешка *1*, изготовленного из хлопчатобумажной или подобной ей фильтрующей ткани, поддерживающей проволочной сетки или перфорированной трубки *2* и окружающего *1* рукава *3*, изготовленного из редкой найлоновой ткани. Фильтрат поступает из окружающего фильтр пространства внутрь фильтра; промывка водой осуществляется в обратном направлении. Ю. Д.

56981 П. Устройство для фильтрации жидкостей. **Хальтмейер** (Filtriervorrichtung für Flüssigkeiten. Haltmeier Alfred) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 935542, 24.11.55

Бесконечная лента *1*, изготовленная из резины и снабженная бортиками по краям, имеет ворсистую по-

верхность, волоски или щетинки которой расположены в наклонном положении. Лента перемещается в результате вращения ведущего ролика *2* и поддерживается опорными роликами *3* и *4*. Фильтруемая суспензия поступает из желоба *5*, причем фильтрат стекает по наклонному участку ленты *1* в воронку *6*, а твердые частицы задерживаются между волосками или щетинками на *1*. Твердые частицы перемещаются вместе с *1* и в положении *7* стряхиваются с *1* при помощи электрич. молотков *8*, после чего они поступают на вибрирующий лоток *9*. Ю. Д.



56982 П. Способ изготовления фильтрующего материала. Унсуэссер (Method of making filter material. Wiswesser William J.) [Willson Products, Inc.]. Канад. пат. 512388, 26.04.55

Тонкие листы войлока приблизительно квадратной формы пропитывают р-ром смолы (резинат Zn, шеллак, полистирол, полиметилметакрилат и др.) в органич. р-рителе (трихлорэтилен, CCl_4). Избыток р-ра отделяют от войлока в центрифуге, после чего р-ритель удаляют из пор войлока высушиванием. Образовавшаяся в порах твердая хрупкая смола измельчается путем интенсивной деформации листов войлока. Наличие в порах войлока мелких частиц смолы улучшает его способность очищать воздух фильтрацией. Ю. Д.

56983 П. Способ изготовления фильтровального материала. Гарленд (Verfahren zur Herstellung eines Filterkörpers. Garland Charles Samuel) [Stream-Line Filters Ltd]. Пат. ФРГ 922287, 13.01.55

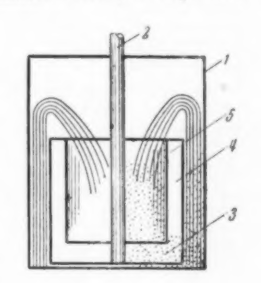
Патентуется способ изготовления фильтровальных листов, предназначенных для разделения смеси жидкостей с различным поверхностным натяжением, напр. масляно-водной эмульсии. Листы изготовляются из льна или хлопка, состоящих на 85—90% из полых волокон, и обрабатываются нитроцеллюлозой таким образом, что пропитываются только волокна, расположенные на поверхности, в кол-ве ~10% от общего кол-ва полых волокон. Для обеспечения вышеуказанного условия листы до обработки нитроцеллюлозой пропитываются летучим в-вом, не растворяющим нитроцеллюлозу, напр. CH_3OH или CCl_4. Н. Б.

56984 П. Метод и аппарат для непрерывного разделения жидких смесей. Роу, Мокрос (Method and apparatus for the continuous screening of fluids. Rowe Carl H., Mokros Elmer R.) [K-C-M Co.]. Канад. пат. 509268, 18.01.55

Аппарат представляет собой систему вращающихся валков, на которые натянуто проволочное сито в виде бесконечной ленты. Обрабатываемая жидкая смесь подается между лентой и одним из валков и отделяемый материал продавливается валком сквозь сито. Аппарат снабжен двумя парами скребков, одна из которых очищает ленту, а другая валок. Имеется также устройство для промывки сита струей воды после каждого цикла с последующей продувкой и осушкой сжатым воздухом. Ю. С.

56985 П. Перемешивающее устройство в виде вращающегося цилиндра с укрепленными на нем вертикальными и горизонтальными лопастями. Унгемах (Mischvorrichtung mit umlaufendem Rohrstutzen und daran sitzenden Förder- und Mitnahmeschaufeln. Ungemach Hans). Пат. ФРГ 922465, 17.01.55

Устройство состоит из сосуда *1* квадратного сечения, вала *2*, укрепленных на его нижнем конце Г-образных лопастей, имеющих горизонтальные (радиальные) части *3* и вертикальные части *4*, к которым прикреплен цилиндр *5*. При перемешивании *3* создают центробежную силу, под действием которой между стенками *1* и *5* возникает восходящий поток жидкости, отклоняющийся в сторону направления вращения. Действие отбойных перегородок, предназначенных для уничтожения кинетич. энергии тангенциальной составляющей потока и затрудняющих очистку кольцеобразного пространства, заменено действием стенок *1* в его углах. В. Р.



56986 П. Жидкие теплоносители (Liquides de transmission de la chaleur) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1073991, 30.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 938 (франц.)]

Теплоноситель состоит из смеси тетраарилкремния с инертным термостойким в-вом с т. кип. 180—300° (нафталин, дифенил, ацетофенон и т. д.). В. К.

56987 П. Аппарат для выпаривания под вакуумом. Аояма Есио (低温眞空蒸發罐. 青山吉雄), [大同興發株式會社. Дайдо кохацу кабусики кайся]. Япон. пат. 7205, 10.10.55

Описан вертикальный цилиндрич. аппарат с конич. дном, снабженный выносным кипятильником. В нижней части аппарата к его стенкам прикреплена спиральная дырчатая перегородка. Ширина перегородки составляет ~1/3 диам. аппарата. Упариваемая жидкость поступает в тангенциальном направлении на верхнюю часть перегородки и под действием силы тяжести перемещается по спирали в конич. часть аппарата. При этом часть жидкости в виде струек проходит сквозь отверстия в перегородке, в результате чего увеличивается поверхность испарения. Упаренная жидкость удаляется из аппарата по барометрич. трубе. М. Г.

56988 П. Установка для выпаривания кислых растворов под вакуумом. Аояма (酸液用眞空蒸發裝置・青山吉雄), 大同興發株式會社, Дайдо кохацу кабусики кайся]. Япон. пат. 4870, 15.07.55

Установка состоит из кипятильника, сепаратора и конденсатора. Корпусы кипятильника и сепаратора имеют две стенки: внешнюю — медную с продольными медными ребрами и внутреннюю — свинцовую. Между ребрами и свинцовой стенкой находятся теплоизоляц. прокладки. Внутренняя поверхность медной стенки и ребра окрашены в серебристый цвет. М. Г.

56989 П. Ректификационная установка. Накамура, Ясима (熱經濟を工夫した精溜裝置・中村一雄, 矢島啓正), 帝國人造絹糸株式會社, Тайкоку дзиндзо кэнси кабусики кайся]. Япон. пат. 2020, 26.03.55

Ректификационная установка отличается тем, что пары дистиллата, уходящие из верхней части колонны, сжимаются и используются для нагревания жидкости в кипятильнике. М. Г.

56990 П. Комбинированный аппарат для обработки изделий и дистилляции жидкостей. Динли (Combined article treating and liquid distilling apparatus. Dinley Clarence F., Jr) [Detrex Corp.]. Пат. США 2698288, 28.12.54

Аппарат для обработки изделий летучими р-рителями (или для дистилляции жидкостей) состоит из резервуара, в нижней части которого находится кипящий жидкий р-ритель; тепло подводится с помощью нагревателя, расположенного у дна резервуара. В выступающей верхней части аппарата размещен плоский вертикальный конденсатор, охлаждаемый водой. Пары р-рителя поднимаются из нижней части резервуара, воздействуют на обрабатываемые изделия, расположенные в его средней части, и конденсируются в конденсаторе; конденсат стекает в сборник, открытый сверху, и выводится из него по трубке, образующей гидравлич. затвор. Ю. П.

56991 П. Способ проведения реакций двойного обмена в растворах ионообразующих соединений при помощи ионообменников (Fremgangsmåde til udførelse af dobbeltomsaetninger mellem opløsninger af ionogene stoffer ved hjaelp af en ionbytter) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Дат. пат. 78061, 6.09.54

Способ проведения р-ций обменного разложения с помощью ионообменников заключ. в пропускании р-ров через группы послед. соединенных колонн (заполненных ионообменниками) и отличается тем, что колонны периодически промывают H_2O после стадий адсорбции и десорбции, отключая 1-ю промытую колонну группы и присоединяя к хвостовой колонне другую колонну, требующую промывки. При такой системе промывки получают промывные воды с конц-ией, близкой к конц-иям рабочих жидкостей. Для промывки колонны достаточен объем H_2O, равный 1—1,1 свободного объема (объема между зернами ионообменника) колонны. Пример: для проведения р-ции $Ca(NO_3)_2 + 2KCl \rightarrow CaCl_2 + 2KNO_3$ необходимы 18 колонн: по 6 — для адсорбции и десорбции и 2 группы по 3 колонны для промывки. Каждая колонна высотой 4 *м* заполнена 100 *л* сульфированной полистирольной смолы (Дауэкс-50); свободный объем между зернами смолы 40 *л*. После адсорбции при 90° ионов из 50%-ного р-ра $Ca(NO_3)_2$ колонна промывается 40 *л* H_2O при 90° в течение 15 мин. и отключается от группы; далее промывка продолжается, причем 2-я колонна группы становится 1-й; промывные воды группы колонн имеют конц-ию рабочих жидкостей. Отключенную колонну включают в группу колонн на цикл регенерации, после которого производится такая же промывка, как выше описанная. К. Г.

56992 П. Контактирование жидкостей с твердыми веществами. Пири (Contacting liquids with solids. Peery Norman E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2709643, 31.05.55

Запатентован метод контактирования жидкостей с твердыми в-вами (ТВ) путем непрерывного пропускания жидкости сквозь слой ТВ в колонне с некоторой средней постоянной скоростью, причем весь слой ТВ заполняется жидкостью. В колонне осуществляются пульсации заполняющей ее жидкости посредством отсасывания и нагнетания части проконтактированной жидкости через одну и ту же трубу, находящуюся под опорной решеткой для слоя ТВ. Пульсации создаются с помощью поршневого насоса, производящего 10—60 циклов в 1 мин. Наложение пульсаций на движение жидкости увеличивает эффективность контакта, позволяет уменьшить кол-во ТВ и вместимость аппарата. Указанный метод может быть использован для извлечения редких земель из р-ров с помощью ионообмена, для различных видов хроматографич. разделения, для каталитич. процессов, процессов адсорбции и т. д. В. Р.

56993 П. Аппарат для абсорбции газов. Исицука (瓦斯吸收裝置・石塚八郎), Япон. пат. 2017, 26.03.55

Аппарат состоит из вертикального цилиндрич. кожуха с двумя трубными решетками, в которых укреплено несколько трубок из пористого материала. По внутренним стенкам трубок в виде пленки стекает абсорбирующая жидкость. В междутрубном пространстве, снабженном рядом горизонтальных перегородок (частично перекрывающих поперечное сечение аппарата), снизу вверх перемещается смесь газов. Абсорбируемые компоненты смеси проникают сквозь поры трубок и поглощаются жидкостью. М. Г.

56994 П. Метод избирательного вымывания компонентов газовой смеси. Торман, Корт, Хейдль (Verfahren zur selektiven Auswaschung von Gasbestandteilen. Thormann Kurt, Kohrt Hans-Ulrich, Heidl Helmut) [Lurgi Ges. für Wärmetechnik m. b. H.]. Пат. ФРГ 936650, 15.12.55

Метод избирательного вымывания компонентов (H_2S и CO_2) газовой смеси с помощью их абсорбции органич. жидкостями в двух или более ступенях при повышенном давлении основан на различной способности газов поглощаться органич. жидкостями и на повышении коэфф. абсорбции по мере приближения т-ры абсорбции к т-ре, соответствующей точке росы для данного компонента. Абсорбция в-в, имеющих более высокую т-ру кипения (сернистые соединения), происходит на 1-й ступени промывки при т-ре, превышающей т-ру абсорбции на остальных ступенях промывки не менее чем на 10° (т-ра на последующих ступенях, как правило, ниже нуля). Изложенный метод позволяет снизить расход абсорбента. Приведена схема установки для проведения процесса. В. Р.

56995 П. Метод раздельного выделения смесей паров из газов. Херберт (Verfahren zum Abscheiden und Trennen von Dämpfegemischen aus Gasen. Herbert Wilhelm) [Metallgesellschaft A. G.]. Пат. ФРГ 928065, 23.05.55

В основе предложенного метода лежит противоточная многоступенчатая промывка смесей паров промывными средствами (ПС) (маслами, бензолом, бензином) с последующей отгонкой абсорбировавшихся компонентов. Первая ступень процесса осуществляется с помощью ПС, имеющих при т-ре и давлении промывки упругость паров, приблизительно равную упругости паров высококипящего компонента. Это позволяет избежать абсорбции высококипящего компонента на первой ступени процесса. Отсутствие же этого компонента в абсорбенте позволяет снизить т-ру разгонки ПС, избежать полимеризации и явлений крекинга, а также снизить давление обогревающего пара в кипятильнике ректификационной колонны. При этом низкокипящие компоненты получаются после отгонки в чистом виде. Применение соответствующего давления перегонки позволяет получать их в жидком состоянии при охлаждении дефлегматора обычной водой. Газы, выходящие из верхней части ректификационной колонны, вновь подвергаются промывке абсорбентом с целью улавливания несконденсировавшихся низкокипящих компонентов. Подробно описаны 2 варианта установки для разделения фракций газового масла и легкого масла коксового газа. В качестве ПС в этих установках использована фракция легкого масла. В. Г.

56996 П. Способ растворения веществ в жидкостях при помощи ультразвука. Заутер (Verfahren zum Auflösen von Stoffen in Flüssigkeiten mittels Ultraschall. Sauter Eugen) [Siemens-Schuckertwerke. A.-G.]. Пат. ФРГ 935726, 24.11.55

Способ растворения различных в-в при помощи ультразвука отличается тем, что наряду с действием ультразвука растворимое в-во подвергается механич. перемешиванию, которое обеспечивает равномерное распределение в-ва в жидкости; это обеспечивает бóльшую скорость растворения, чем все известные методы. В. К.

56997 П. Способ и аппаратура для контактных процессов. Гудри (Process and apparatus for contacting operations. Houdry E. J.). Англ. пат. 697551, 23.09.53

Патентуется способ и устройство (У), содействующие проведению и регулированию хим. процессов. У, используемое в качестве контактной массы или носителя для каталитич. материалов, изготовляется в форме каркаса и состоит из опорных днищ, центрального стержня и многочисленных контактных элементов, выполненных в виде тонких стержней. В зависимости от назначения элементам может быть придана различная форма — обтекаемая, способствующая ламинарному течению реагентов, или сложная, способствующая турбулентному течению. У изготовляется из различных материалов (чаще керамич., напр. из фарфора). Соединенные в группы У укладываются в реакционную камеру. В зависимости от подбора У с различной формой элементов и числом У создаются условия для регулирования процесса. Н. К.

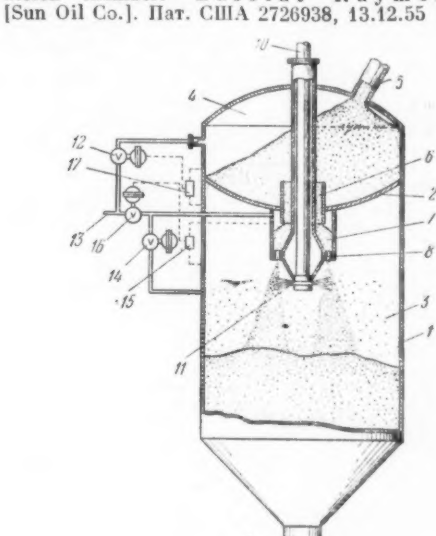
56998 П. Колонна для контактирования и разделения газов и твердых частиц. Шерк (Gas solid contacting and separation tower. Shirk Robert M.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2726146, 6.12.55

Колонна для контактирования газов и гранулированных твердых частиц (ТЧ) размером до 12,5 *мм* состоит из цилиндрич. вертикального кожуха *1*, разделенного перегородкой *2* на две части, которые сообщаются между собой переточными стаканами *3*, равномерно распределенными по всей площади *2*. Каждый стакан состоит из двух концентрич. трубок: более длинной внутренней *4* и короткой наружной *5*, которая закрыта сверху колпачком *6*, образующим щель для прохода газа. ТЧ поступают по трубе *7* и движутся вниз под действием собственной тяжести; из верхней части колонны в нижнюю они попадают через трубки *4*, а оттуда выводятся через трубу *8*. Газ вводится под перегородку *2* через штуцер *9* и распределяется по двум направлениям: одна часть газа проходит через кольцевые каналы стаканов *3*, образованные трубками *4* и *5*, в верхнюю часть колонны, где движется противотоком ТЧ, и выводится через штуцер *10*; другая часть газа движется вниз прямотоком с ТЧ и выводится через штуцер *11*. Выступающие под перегородкой *2* части трубок *4* могут служить поверхностями теплообмена для предварительного нагрева газа перед его поступлением в верхнюю часть колонны. Описаны детали и варианты конструкции. Ю. П.

56999 П. Метод и аппарат для нагревания порошковых материалов (Apparatus for and method of heating powdered materials) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 700654, 9.12.53

Порошкообразный материал (ПМ) нагревается при непосредственном контакте с продуктами горения в цилиндрич. камере *1*, выложенной слоем огнеупорного материала *2*. ПМ размещается над решеткой *3*. В центральной трубе *4*, проходящей ниже *3*, установлена горелка *5* для сжигания газа, нефти или пылевидного твердого топлива. Горячие продукты горения проходят через слой ПМ снизу вверх, поддерживая его в псевдоожиженном состоянии. ПМ подается в *1* по трубе *6* и удаляется вместе с газами через трубу *7* в циклонный сепаратор. А. Р.

57000 П. Устройство для подачи контактирующих материалов в реакционную камеру. Лассиат (Apparatus for supplying contact material to a reaction chamber. Lassiat Raymond C.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2726938, 13.12.55



Аппарат для проведения р-ции в жидкой фазе на твердом гранулированном катализаторе (К) представляет собой вертикальный цилиндрич. сосуд *1*, разделенный перегородкой *2* на две части: нижнюю *3*, являющуюся реакционной камерой, и верхнюю *4*, в которую поступает регенерированный К по трубе *5*, где он располагается под углом естественного откоса. Из *4* К поступает по трубе *6* в камеру *7*, откуда через кольцевую щель *8* ссыпается в *3*, образуя сплошную завесу, расширяющуюся книзу. Из *3* К непрерывно выводится по трубе *9* для регенерации, а затем возвращается через *5* в *4*. Жидкость поступает по трубе *10* и через сопла *11* разбрызгивается в радиальном направ-

лении тонкими струями, пересекающими слой ссыпающегося К, при этом осуществляется р-ция, продукты которой выводятся из *3*. Для предупреждения проникновения продуктов из *3* в *4* и далее через *5* в атмосферу создается повышенное давление водяного пара или дымовых газов в *4*, которое автоматически поддерживается постоянным с помощью дифференциального регулятора давления *17* и связанного с ним вентиля *12*: при понижении перепада давления между *3* и *4* вентиль *12* открывается, и пар (или газ) поступает из линии *13* через *12* в *4*. Скорость подачи К также регулируется автоматически в зависимости от перепада давления в *3* и камере *7*: если р-ция протекает нормально, то перепад давления мал, вентиль *14* открыт, и К высыпается через щель *8* только под действием силы тяжести. При повышении давления в *3* срабатывает дифференциальный регулятор *15*, вентиль *14* закрывается, а *16* открывается, что приводит к повышению давления в камере *7* и увеличению скорости подачи К. Ю. П.

57001 П. Способ удаления твердых частиц из реактора. Дейвис (Valve and process for transfer of solid particles. Davis Damon A., Jr) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2726135, 6.12.55

Для непрерывного удаления гранулированных твердых частиц (ГТЧ) из реактора *1*, где они находятся под высоким давлением в состоянии псевдоожижения, служит вертикальная труба *2*, нижний конец которой расположен в чаше *3*, помещенной в бункере *4*. ГТЧ непрерывно вводятся в *1* по трубе *5*; газ высокого давления поступает в *1* снизу по трубе *6* и поддерживает ГТЧ в состоянии псевдоожижения, причем происходит р-ция в газовой фазе. Продукты р-ции выводятся из *1* через сепаратор-циклон *7* и штуцер *8*. ГТЧ оседают в трубе *2*, образуя плотный слой; верхняя часть *2* непрерывно продувается газом под высоким давлением, который подводится по трубе *9* и движется вверх со скоростью, не препятствующей осаждению ГТЧ; часть газа проникает по *2* вниз и выводится через вентиль и фильтр *10*. По трубе *11* в массу ГТЧ, накапливающихся в чаше *3*, вводится какой-либо инертный газ, с помощью которого ГТЧ выдуваются из *3* в бункер *4*, а в *3* на их место непрерывно поступают новые ГТЧ. Из бункера *4* ГТЧ попадают в трубопровод *12*, где они перемещаются инертным газом — носителем. Описанная система позволяет удалять ГТЧ из зоны высокого давления (реактор *1*) без утечек газа. Описаны детали конструкции. Ю. П.

57002 П. Метод непрерывной обработки жидкостей или газов суспендированными веществами. Пфлейдерер (Verfahren zur fortlaufenden Behandlung von Flüssigkeiten oder Gasen mit suspendierten Stoffen. Pfleiderer Georg). Пат. ФРГ 936034, 1.12.55

Патентуется метод непрерывной обработки жидкостей или газов суспендированными в них в-вами (мелкозернистым катализатором) с последующим отделением суспендированного в-ва от потока жидкости путем декантации в многоярусном отстойнике. С полок отстойника осадок смывается в реактор подлежащей обработке жидкостью. Метод характеризуется тем, что для лучшего смывания осадка производится вибрация полок с помощью электромагнитного устройства или с помощью насоса. Аппаратура для осуществления этого метода состоит из реакционного сосуда и двух отстойников, соединенных с ним и расположенных за реакционным сосудом (по ходу жидкости). Направление движения жидкости периодически меняется на противоположное с помощью 4-ходового крана. Приведены варианты выполнения отстойников и общая схема установки. Кроме каталитич. процессов метод может быть использован при очистке жидкостей (газов) путем абсорбции. В. Р.

См. также: Общ. вопр. 55355. Процессы массопередачи 53881, 53922, 53924, 55538, 55572

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

57003. Терминология и обозначения техники регулирования (пояснения к стандарту DIN 19226). Блаум, Демлов (Begriffe und Bezeichnungen der Regelungstechnik (Erläuterungen zu DIN 19226). Blaum Otto-Heinrich, Dehmlow Richard), AEG Mitt., 1955, 45, № 1/2, 22—33 (нем.)

57004. Автоматическое регулирование периодических процессов. Голдстейн (Automatic control of batch processes. Goldstein W. A.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 13, 67, 71—73 (англ.)

Рассматриваются схемы автоматизации типового периодич. процесса, в котором в реактор загружаются реагенты (миним. два) и по окончании р-ции выдается готовый продукт. В наиболее совершенной из описанных схем программное устройство автоматически дозирует исходные реагенты, регулирует т-ру и давление в реакторе по заданной программе и осуществляет выдачу готового продукта. Счетно-решающее устройство корректирует программу процесса по данным анализов сырья и продукта в реакторе. Приводятся некоторые особенности аппаратуры автоматики, применяемой в периодич. процессах. И. И.

57005. Эффективные методы автоматического регулирования химических процессов. Вальтер (Efficient methods of automatic chemical process control. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1956, 10, № 7, 347—352 (англ.)

Приведены схемы автоматич. регулирования плотности и pH жидкостей, т-ры в теплообменнике и во вращающихся печах, влажности и т-ры в сушильных печах, комплексного регулирования процессов испарения высококипящей жидкости и процесса дистилляции, а также некоторые схемы защитной блокировки. И. И.

57006. Автоматическое регулирование промышленных процессов. IV. Дифференциальные манометры. V. Измерение уровня. VI. Регистрирующие приборы. VII. Теория регулирования. VIII. Регуляторы. Льовет (Regulation automatica de procesos industriales. IV. Manometros diferenciales. V. Medicion de niveles. VI. Aparatos registradores. VII. Teoría de la regulación. VIII. Aparatos reguladores. Llovet Vicente), Ion, 1953, 13, № 146, 504—511; № 148, 626—631, 635; № 149, 697—703; 1954, 14, № 151, 80—86; № 152, 145—151 (исп.)

IV. Обзор. Рассмотрены поплавковые, колокольные,

кольцевые и мембранные дифференциальные манометры. V. Измерение и регулирование уровня жидкости и сыпучих материалов; пьезометрические, поплавковые, контактные и радиоактивный уровнемеры. VI. Регистрирующие приборы прямого и компенсационного, одно- и многоточечного измерений с записью в прямоугольных и полярных координатах. VII. Основные понятия техники автоматич. регулирования. VIII. Обзор. Сообщение III см. РЖХим, 1954, 41829. З. Б.

57007. Электромагнитный толщемер. Берлинер М. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 342—344

Разработан прибор для измерения толщины неметаллич. покрытий на металлич. (ферромагнитных и немагнитных) основаниях. Измерение производится по р-ции индукторной катушки на поле вихревых токов. Р-ция вызывает изменение основных параметров катушки — ее активного и реактивного сопротивлений. Дана конструкция датчика, предназначенного для контроля больших поверхностей металла, доступных со стороны покрытия, и приводится подробное описание измерительной схемы прибора. Толщемер имеет три интервала измерений: 0 — 100 μ, 0 — 0,5 *мм*, 0 — 5 *мм*. Погрешность измерения толщины описанным прибором для всех трех пределов измерения не превышает ±2% от максим. значения шкалы. Прибор можно использовать для контроля толщины не только защитных покрытий, но также электрич. и тепловой изоляции, толщины облицовки металлич. листов, выполненной из диэлектрика. М. Л.

57008. Теория трубок Бурдона. Дженнингс (Theories on Bourdon tubes. Jennings F. B.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 1, Sec. 1, 55—76; Discuss. 76—77 (англ.)

57009. Чувствительность и срок службы трубок Бурдона. Мейсон (Sensitivity and life data on Bourdon tubes. Mason H. L.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 1, Sec. 1, 65—76; Discuss. 76—77 (англ.)

57010. Ротаметры. — (Rotamètres. Constructeur: Rotameter Man. Cy (Angleterre). Agents exclusifs: Sté Promesur (France).—, Mesures et contrôle le industr., 1955, **20**, № 215, 297, 299, 301 (франц.)

Описание конструкций и технич. характеристик ротаметров фирмы «Ротаметр» (Англия). Ротаметры стеклянные со свободным поплавком предназначены для измерения расхода в диапазоне верхних пределов измерения: для жидкости от 0,5 *см*^{3} до 225 *м*^{3}/*мин* и для газа от 2 *см*^{3} до 3000 *л/мин*. Приведены подробные сведения о видах поплавков, их материалах в зависимости от измеряемого в-ва, о спец. видах поплавков, применяемых для измерения расхода нефтяных полупродуктов и фосфорной к-ты, о поплавках, действующих совместно с конич. стержнями, неподвижно установленными в стеклянной трубе, а также о поплавках, предназначенных для в-в с изменяющейся вязкостью. Даны сведения о металлич. ротаметрах с пневматич. и электрич. передачей показаний на расстояние, а также о ротаметрах для измерения больших значений расхода (1—400 *м*^{3}/*час* по воде и 0,2—115 *м*^{3}/*мин* по воздуху). В заключение приводятся данные о погрешностях ротаметров в условиях эксплуатации, составляющих ±2% и достигающих в отдельных случаях до ±0,5% для спец. типов приборов. К. Ш.

57011. Автоматическая коррекция показаний расходомеров. Шерман М. Я., Сталь, 1956, № 3, 257—259

Для осуществления автоматич. коррекции показаний расходомера на изменение т-ры, давления или влажности газа разработано счетно-решающее устройство, которое в сочетании с электронным дифференциальным манометром компенсационного типа вводит в цепь датчика прибора дополнительные напряжения, пропорциональные величине поправки расхода на изменение т-ры, давления, влажности и теплотворности доменного газа. При отклонении этих параметров газа от расчетных значений показания расходомера соответственно изменяются. Так как расходомер выполнен регулирующим, то каждое изменение его показаний вызывает соответствующее срабатывание регулятора, автоматически восстанавливающего при помощи дроссельной заслонки заданное значение расхода тепла. Излагается принцип действия этого прибора, показавшего при испытании в лабор. и промышленных условиях погрешность ±1% от шкалы по расходу. Сообщается о результатах испытания двухструйных гидравлич. регуляторов с автоматич. введением поправки непосредственно на задатчик регулятора при отклонениях параметров регулируемого расхода газа или воздуха от расчетных значений. Коррекция осуществляется простым счетно-решающим устройством в виде самобалансирующегося мостика сопротивлений. М. Л.

57012. Удлинение срока службы хромель-алюмелевых термопар. Спунер, Томас (Longer life for chromel-alumel thermocouples. Spooner N. F., Thomas J. M.), Metal Progr., 1955, **68**, № 5, 81—85 (англ.)

Термопары из хромеля и алюмеля хорошо работают в окислительной среде обычного атмосферного воздуха. Однако в длинных и тонких защитных чехлах, ввиду отсутствия вентиляции, содержание кислорода в воздухе понижено, что вызывает интеркристаллич. коррозию хромеля (90% Ni, 10% Cr), в результате чего возникают погрешности в показаниях термопары. Это явление особо заметно в диапазоне т-р 800—1000°. Для устранения коррозии рекомендуется в хорошо прокаленную защитную трубку закладывать вместе с термопарой проволоку из Ti диам. 1,2 *мм* и свободный конец этой трубки герметизировать. Прокаливание трубки устраняет влияние содержания серы в загрязнениях внутренней поверхности трубки. Кроме этого, рекомендуется внутреннюю поверхность трубки протравить к-той. Приведенные фото срезов хромелевой проволоки и результаты испытаний подтверждают эти рекомендации. И. И.

57013. Теория и практика пропорционального регулирования температуры. Эггерс (Anwendung und Theorie der Proportionalregelung für Temperaturen. Eggers Hermann Ragnar), AEG Mitt., 1955, **45**, № 1/2, 49—57 (нем.)

Для тепловой системы регулирования, обладающей запаздыванием и нечувствительностью, выводятся расчетные соотношения между диапазоном пропорциональности регулятора и тепловым притоком. Л. П.

57014. Современные методы, применяемые при исследовании сырья, контроле подготовительных и производственных процессов. Виден (Moderne Methoden bei der Rohstoffuntersuchung, Kontrolle von Betriebs-und Aufbereitungsvorgängen. Wieden Paul), Montan — Rundschau, 1955, 3, Sonderheft, Dez., 319—323 (нем.)

Дана сравнительная оценка современных методов анализа природных сырьевых материалов: хим., спектрального, рентгеновского и др. Несколько подробнее описан новый перспективный метод дифференциального термоанализа, заключающийся в одновременном нагревании исследуемого и инертного в-в и записи кривой нагревания с помощью дифференциальной термопары. По специфич. эффектам на этой кривой могут быть идентифицированы и количественно определены из смеси даже небольшие кол-ва самых различных минералов, напр. кальцит, доломит, магнезит, сидерит. Подчеркивается необходимость дальнейшего распространения и совершенствования этого метода. Л. Х.

57015. Новые влагомеры. Суворов С. С., Солоденников Л. Н., Сообщ. и рефераты. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1955, вып. 6, 13—15

Сообщается о работах по усовершенствованию влагомеров типа ВП-4. Подробно описываются принцип действия и конструктивные особенности новых приборов и результаты испытаний их на заготовительных пунктах. М. Л.

57016. Инфракрасный анализ в американской промышленности. Гофман (Ultrarot-Analyse in der amerikanischen Verfahrenstechnik und Betriebskontrolle. Hoffmann E. G.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 1, 54—56 (нем.; рез. англ., франц.)

Описываются разработанные фирмой Perkin-Elmer ИК-анализаторы для лабор. целей и для контроля и регулирования производственных процессов. Выпущен прибор для автоматич. анализа многокомпонентных газовых смесей (до 10 компонентов), в котором автоматически меняются длины волн и автоматически решается система ур-ний с 10 неизвестными. Для контроля производственных процессов выпущены 2 прибора. Один без спектрального разложения света трехлучевой «Tri-non», а другой — двухлучевой со спектральным разложением «Bichromator». Приведены некоторые области применения трехлучевого прибора, обладающего высокой точностью (до 2%), воспроизводимостью (2%) и чувствительностью (до $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ CO_2 или $3 \cdot 10^{-7}$ C_2H_2). Наличие фильтровых и компенсационных кювет позволяет устранять влияние мешающих компонентов в измеряемой газовой смеси. И. И.

57017. Схемы регуляторов и обратных связей. Часть I. Грюнвальд (Entwurf von Reglern und Rückführungen. Teil I. Grünwald E.), Regelungstechnik, 1955, **3**, № 6, 147—152 (нем.)

Выводятся условия, которым должны удовлетворять коэфф. передаточной функции замкнутой системы, чтобы ее частотная характеристика стремилась к окружности единичного радиуса. Для систем до шестого порядка включительно применен метод стандартных частотных характеристик и даны соответствующие им показатели переходного процесса. При выполнении указанных условий система близка к оптимальной. Л. П.

57018. К вопросу улучшения динамических характеристик промышленных регуляторов при помощи обратных связей. Карибский В. В., Автоматика и телемеханика, 1956, **17**, № 2, 117—128

Доказывается возможность увеличения угла опережения в регуляторе (Р) при помощи введения сложных обратных связей, в частности — запаздывающей жесткой связи. Выводится ур-ние такого Р и описывается конструкция Р с запаздывающей обратной связью, переделанного из стандартного Р типа ЭПД-37. Переделка сводится к добавлению еще одного блока сильфонов (первичного реле) и емкости с игольчатым вентилем. Приведены результаты испытания такого Р, откуда следует, что максим. отклонение и остаточная неравномерность уменьшились в полтора раза, а частота процесса регулирования увеличилась в 2 раза (при степени затухания 0,9). Можно было бы получить и лучшие результаты при повышении чувствительности Р ЭПД-37, так как Р, с которым проводились эксперименты, имел повышенную нечувствительность. И. И.

57019. Счет и регулирование в производстве. Кингснорт (Industrial counting and control. Kingsnorth Arthur), Industr. Canada, 1956, **56**, № 9, 52, 54, 56, 58 (англ.)

Разработана счетная трубка (Т) с холодным катодом «декатрон», в которой при каждом электрич. импульсе (И) передвигается по кругу на один шаг световое пятно. После каждого оборота пятна (10 И) автоматически подается И на следующую Т. Счетчик каждого разряда собран в виде взаимозаменяемого блока, что позволяет набрать нужную емкость всего счетчика. Эти блоки выпускаются также с контактным устройством, позволяющим получать электрич. сигнал при достижении данной Т определенной, установленной переключателем цифры. Такие счетчики могут применяться для счета деталей, причем в качестве источника И может быть взят любой датчик (фотоэлемент, электромагнитный датчик, тензометр и т. д.), дающий И амплитудой 0,5 или 5 *в*. Скорость счета достигает 20 000 имп/сек. Этими счетчиками можно измерять расход путем счета И объемного расходомера или отрезки времени, для чего определяется кол-во И тока частотой 10 000 *гц*, прошедших за измеряемый отрезок времени. Для измерения оборотов вала машины применяют 2 счетчика. Один работает от сети и через определенный отрезок времени (1 сек.) останавливает 2-й счетчик, работающий от И, получаемых от зубчатого колеса (60 зубцов), насаженного на вал. В результате 2-й счетчик показывает число оборотов вала в 1 мин. И. И.

57020. Автоматическое регулирование температуры в установках, работающих на твердом топливе. Хикмотт (Automatic temperature controls for solid fuel installations. Hickmott J. Russell), Heat. and Air. Treatm. Engr, 1955, **18**, № 5, 126—127 (англ.)

Приведена упрощенная блок-схема автоматич. регулирования системы отопления и горячего водоснабжения школьных помещений с использованием твердого топлива. Регулирование т-ры производится с учетом наружной т-ры. Для экономии топлива спец. часовой механизм переключает систему отопления на пониженный температурный режим в ночное время. Регулирование мотора, подающего топливо в топку, трехпозиционное. Экономия топлива при автоматич. регулировании достигает 15—20%. И. И.

57021. Автоматическое регулирование расхода охлаждающей воды на дуговых электропечах. Сабанеев П. Ф., Пелипенко В. Г., Бессмертный П. П., Сб. предложений по экономии электр. и тепл. энергии, премир. на 8-м Всес. конкурсе. М.—Л., 1955, 9—13

Описывается схема автоматич. регулирования расхода воды для охлаждения отдельных конструктивных элементов дуговых электропечей (электродержателей, экономайзеров, рам и дверок завалочных окон и др.). Регулирование расхода осуществляется по т-ре отходящей воды с помощью регулятора т-ры прямого действия з-да «Тизприбор» с пределом регулирования 40—50°. Возможность применения этих регуляторов обеспечивается устройством байпаса с регулировочным вентилем. Датчиком регулятора является термобаллон, установленный на отходящей воде. При автоматич. регулировании расхода охлаждающей воды на дуговых электропечах т-ра отходящей воды не превышает 50°, чем обеспечивается надежность работы охлаждаемых деталей, значительно уменьшается отложение накипи на внутренних стенках экономайзеров, сокращаются простои печей из-за неполадок с охлаждением, сокращается расход воды на охлаждение печей. Стоимость установки автоматич. регулирования окупается за счет одного только сокращения расхода воды в течение 1 месяца. М. Л.

57022. Автоматический контроль в черной металлургии. Смит (Automatic control in the steel industry. Smith B. O.), Trans Instn. Chem. Engrs, 1955, **33**, № 3, 195—198 (англ.)

57023. Централизованное управление сложной системой трубопроводов для нефтепродуктов. Шрё-

дер (Centralized control of a complex products pipe line system Schroeder Theodore C.), ISA Journal, 1955, **2**, № 11, 489—493 (англ.)

Для управления сложной системой трубопроводов разработана система телеизмерения и телеуправления с применением кода, состоящего из импульсов тока и промежутков между ними двух продолжительностей. Короткие импульсы и промежутки имеют длительность 0,1 сек., а длинные — 0,4 сек. Кодирование сигналов автоматич. Приняты меры для того, чтобы передача одной станции не мешала передаче другой, для чего имеются запоминающие устройства, которые выдерживают кодированный сигнал до получения сигнала о свободе линии связи. Система работает так, что сигналам управления отдается предпочтение перед сигналами измерения. Линии связи могут работать на постоянном токе или токами тональной частоты. В последнем случае добавляются возможности частотной селекции. И. И.

57024. Контрольно-измерительные приборы в газовой промышленности. Обзор новейших разработок. Лукас (Instrumentation in the gas industry. A review of recent developments. Lucas T. A.), Gas Times., 1954, **81**, № 836, 466—468, 499—500 (англ.)

Для измерения расхода газа рекомендуется вместо трубок Пито применять переносный термоанемометр спец. конструкции. Термоанемометр помещается внутри трубы с газом и измеряет охлаждение нагретой нити, вызванное завихрением потока параболич. обтекателем. Прибор питается от аккумуляторов и работает по схеме уравновешенного моста. Нуль-гальванометр мостовой схемы применяется также для установки тока нагрева термоанемометра. В качестве эталона для установки тока служит мостик с нелинейным сопротивлением. Точность прибора при измерении расхода воздуха ±2%, а при измерении расхода газа ±5% от максим. значения шкалы. Прибор применим для скоростей газа до 17 *м/сек*. Теплотворная способность газа контролируется и регулируется автоматич. калориметром, в котором измеряется нагрев воды за счет сгорания газа. Расход газа и воды регулируется автоматически. Кроме того, вводится автоматич. поправка на барометрич. давление. Для исключения влияния т-ры измеряется разность т-ры воды до и после прохождения ее через калориметр. Для измерения плотности газа применяют молекулярные весы с ручным уравновешиванием. Приведена схема смешения газов для получения теплотворной способности газа, требуемой стандартом. При эксплуатации длинных газовых линий становится необходимым применение систем телеизмерений и управления. В качестве примера приводится время-импульсный метод, в котором значение измеряемого параметра преобразуется в продолжительность электрич. сигнала. И. И.

57025. Автоматизация процесса I сатурации. Митрофанов В. П., Рудзицкий А. А., Сахарная пром-сть, 1955, № 8, 8—14

Разработана установка для автоматизации процесса I сатурации на основе измерения pH сатурационного сока. В этой установке использован стеклянный электрод, снабженный защитным чехлом для предохранения тонкостенного стеклянного шарика от повреждений, каломельный электрод и электронный потенциометр типа ЭПД-07, приспособленный для измерения pH. В электродном сосуде, через который протекает сок I сатурации с т-рой 85°, вместе с электродами находится устройство для температурной компенсации. Для управления исполнительными механизмами, один из которых регулирует подачу сатурационного газа, а другой — подачу сока, к потенциометру пристроены два реостатных датчика. Испытание установки показало ее устойчивую работу при pH сока, равном 11, и т-ре 80—85°. Г. Б.

57026 К. Введение в проектирование систем автоматического регулирования. Янг (Introduction to process control system design. Young A. J. Longmans, 1955, 379 p., 42 sh.) (англ.)

57027 П. Прибор для определения плотности измельченных твердых веществ, находящихся во взвешенном состоянии. Хогин (Apparatus for determining densities of finely divided solid materials in a fluidized body of such materials. Hogin David R.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2668365, 9.02.54

Частицы взвешенных твердых в-в, находящиеся в непрерывном движении, ударяются о поверхность чувствительного элемента прибора. В результате получаются импульсы электрич. тока, по амплитуде и частоте которого можно судить о плотности взвеси. Эти импульсы усиливаются и подаются на регистрирующий вторичный прибор. Чувствительный элемент прибора прикреплен к щупу, имеющему возможность передвижения в вертикальном направлении, чем обеспечивается измерение плотности в разных слоях. И. И.

57028 П. Прибор для измерения расхода. Вас (Flow measuring means. Vas Albert B.). Пат. США 2720191, 11.10.55

Патентуется прибор для измерения расхода жидкости. Прибор состоит из чашеобразного корпуса, имеющего диаметрально расположенные вход и выход для измеряемой жидкости, закрытого крышкой. Эксцентрично чашечной части корпуса проходит вал с жестко посаженным на нем колесом. По окружности колеса расположены свободно поворачивающиеся L-образные лопатки. Число оборотов колеса пропорционально объему протекающей жидкости. Г. Л.

57029 П. Индикатор потока жидкости (Liquid flow indicator) [Vacuum Oil Co. Pty. Ltd]. Австрал. пат. 164215, 4.08.55

Патентуется прибор для указания наличия потока жидкости под давлением. В корпусе прибора имеется камера, через которую протекает жидкость, и смотровое стекло, через которое виден элемент, чувствительный к давлению. Элемент виден в смотровое стекло, когда в камере нет потока жидкости, и исчезает из поля зрения, когда поток имеет место. Г. Л.

57030 П. Прибор для измерения и распределения жидкости. Смейл (Liquid measuring and dispensing apparatus. Smale N. E.) [Wayne Tank & Pump Co., Ltd]. Англ. пат. 711274, 30.06.54

Патентуется конструкция блокирующего механизма, не позволяющего открывать вентиль выдачи жидкого горючего до того, пока не будет установлен на нуль счетчик, учитывающий расход жидкости. И. И.

57031 П. Прибор для измерения вязкости. Брукфилд (Apparatus for measuring viscosity and other fluid properties. Brookfield Donald W.) [The Bristol Co.]. Канад. пат. 509893, 8.02.55

Конструкция вискозиметра ротационного типа, в котором изменение вязкости вызывает изменение закручивания пружины, помещенной между мотором, вращаемым с постоянной скоростью, и ротором, погруженным в исследуемую жидкость. Угол закручивания измерительной пружины превращается в электрич. сигнал для телепередачи в виде ряда сигналов определенной длительности. И. И.

57032 П. Прибор для измерения влажности. Тейлор (Fuktighetskänsligt element. Taylor F. H.) [AB Standard Radiofabrik]. Швед. пат. 150409, 21.06.55

Датчик электрич. психрометра состоит из двух пластинчатых перфорированных электродов из Pt, Rh или другого коррозионностойкого металла или металла с коррозионностойким покрытием. Электроды разделяются изоляционным материалом. Пространство между электродами и изоляцией набивается волокнистой стеклянной массой. Окружающая атмосфера свободно циркулирует вокруг датчика, вследствие чего электрич. сопротивление его изменяется в зависимости от влажности стеклянной массы и окружающей среды. Датчик включен в измерительную схему моста Уитстона. Б. К.

57033 П. Газоанализатор. Челле (Gas analysis apparatus. Källe Karl Torsten). Пат. США 2719425, 4.10.55

Газоанализатор для непрерывного контроля содержания CO_2 в топочных газах отличается тем, что измеряемый газ засасывается струйным насосом, в котором применена рабочая жидкость, способная поглощать CO_2. Для улучшения поглощения CO_2 жидкость с газом из насоса поступает тангенциально в газоотделитель, где газ отделяется и направляется обратно к насосу. Таким образом газ непрерывно циркулирует через поглотитель. Поступление свежего газа и циркуляция жидкости осуществляются шестеренчатыми насосами, обеспечивающими постоянство расходов газа и жидкости. Измеряется вакуум, создаваемый струйным насосом. И. И.

57034 П. Устройство для дозировки жидкостей. Челле (Anordning för dosering av vätskor. Källe K. T.). Швед. пат. 150354, 21.06.55

Патентуется дозирующее устройство, в котором производительность шестеренчатого насоса регулируется изменением подсоса газа. Б. К.

57035 П. Газоанализатор. Джонсон (Gas analysis apparatus. Johnson Kenneth W.) [Johnson-Williams, Inc.]. Пат. США 2720108, 11.10.55

Устройство для автоматич. включения и выключения цепи электрич. газоанализатора срабатывает от вакуума, получаемого при просасывании через газоанализатор исследуемого газа. Устройство присоединено к газовой линии через дроссель и обратный клапан, вследствие чего ток остается включенным на некоторое время после прекращения вакуума. И. И.

См. также: Контроль общетехнич. параметров 54998, 54999, 55213

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

57036. Несчастный случай в производстве. Шульце (Der Betriebsunfall. Schulze J.), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 24, 844—845 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Проанализированы понятия о несчастном случае вообще и производственном несчастном случае в частности; отмечаются различия между ними и профессиональными заболеваниями. Б. Т.

57037. Техника безопасности на заводе химических реактивов. Фландерс (Safety in the reagent plant. Flanders Clifford A.), Safety Mainten. and Prod., 1955, **110**, № 6, 20—22 (англ.)

Приводится краткая история развития техники безопасности в произ-ве хим. реактивов. Основными мероприятиями являются: защитная одежда, воздушные завесы у источников выделения паров и газов, кондиционирование воздуха производственных помещений, подробное инструктирование рабочих, яркая окраска различных трубопроводов в условные цвета, установка душей и глазных ванн. Большое значение придается зеленым насаждениям, окружающим з-д, как фактору, благоприятно влияющему на работоспособность. Упаковка продукции полуавтоматизирована. Расфасовка жидкостей стандартными объемами, а не по весу делает их хранение более удобным и безопасным. Применяется также 1-г расфасовка реактивов. Г. Д.

57038. Инструкторы по технике безопасности на газовых предприятиях. Анализ причин несчастных случаев. Ле-Палье (Les moniteurs de sécurité dans les exploitations gazières. Les accidents. Analyse des causes des accidents. Le Paslier R.), J. usines gaz, 1955, **79**, № 6, 209—215 (франц.)

Об инструктаже инспекторов по технике безопасности на электрич. и газовых предприятиях Франции (вопросы организации труда и меры психологич. воздействия). Краткая статистика несчастных случаев с 1948 по 1953 г., анализ их причин. С. Я.

57039. Вредность паров сернистого и серного ангидридов. Чеккальди (La nocivité des vapeurs sulfureuses et sulfuriques. Ceccaldi P. F.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 2, 132—136 (франц.)

Излагаются данные о выделении SO_2 и SO_3 в атмосферу. Описана клиническая картина интоксикации, ее патогенез (рефлексы верхних дыхательных путей, угнетение ферментных систем и др.), лечение и профилактич. мероприятия. Максимально допустимое содержание SO_2 и SO_3 в воздухе 0,001 об.%, вкус и запах ощущаются при 0,0001—0,003 об.%. Библ. 15 назв. Н. С.

57040. Наблюдения отравлений двуокисью хлора. Берг (Beobachtungen über Chlordioxydvergiftungen. Berg Volker), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1955, **5**, № 5, 167—168 (нем.)

Описано 5 случаев острого отравления рабочих ClO_2 с примесью Cl_2, наступивших в следствие нарушения герметичности аппаратуры. Болезненные явления были теми же, что и при отравлении Cl_2, но более выраженными. Потеря трудоспособности была более длительной, чем при отравлении Cl_2: 3, 13, 30. 32 дня и 45 дней у 5-го рабочего, после 6-недельного промежутка (при отравлении Cl_2 — в среднем 1,6 дня). Н. С.

57041. Быстрый способ определения окиси углерода в воздухе производственных помещений. Васкевич Д. Н., Булычева А. И., Мельникова П. А., Водоснабжение и санитарная техника, 1956, № 1, 12—13

Взамен трудоемкого и сложного метода определения CO (ГОСТ 5612—50) Моск. ин-том охраны труда разработан индикаторный метод определения гигиенич. конц-ий CO (0,09—0,01 *мг/л* CO), основанный на пропускании воздуха через индикаторную трубку, заполненную спец. порошком белого цвета, приобретающим под действием CO зеленовато-голубую окраску, сравниваемую затем с окраской эталонов. Для улавливания мешающих определению CO примесей индикаторную трубку соединяют с фильтром, заполненным осушителем — активированным углем, пропитанным р-ром $CaCl_2$, специально высушенным активированным углем и ватой, пропитанной щелочью. Воздух пропускается через трубку в течение 3—4 мин. в кол-ве 150 *мл* —1 *л* в зависимости от конц-ии CO. Приведены сравнительные данные определений CO стандартным

и индикаторным методами с хорошо совпадающими результатами. Н. С.

57042. Сравнение концентраций окиси углерода в воздухе Детройта и Лос-Анжелоса. Кастроп, Стивенс, Патти (A comparison of carbon monoxide concentrations in Detroit and los Angeles. Castrop V. J., Stephens J. F., Patty F. A.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, **16**, № 3, 225—229 (англ.)

Содержание CO в городском воздухе определялось на высоте 45 *м* и на уровне передвижения пешеходов (1,5 *м* от тротуара). Для этого воздух просасывался через гопкалитовый индикатор, содержание CO определялось при помощи спец. счетного прибора. Было установлено, что в Детройте максим. конц-ия CO в воздухе при сильном уличном движении достигала 80, при среднем — 40 и слабом 50,7 *мл/м³*. Средние конц-ии соответственно равнялись 28,9; 12,3 и 6,9 *мл/м³*. В Лос-Анжелосе максим. конц-ии достигали соответственно 160, 85 и 60 *мл/м³*, а средние — 58,0, 27,5 и 11,8 *мл/м³*. Делается вывод, что увеличение кол-ва автомобилей не повышает опасность, обусловленную содержанием CO в воздухе. Б. Т.

57043. Исследование атмосферного воздуха г. Палермо на содержание 3,4-бензопирена. Д'Амброзио, Кампанелла (Ricerca del 3 : 4-benzopirene in campioni di aria della citta' di Palermo. D'Ambrosio G., Campanella F.), Igiene mod., 1955, **48**, № 7-8, 511—519 (итал.; рез. англ., нем.; франц., эсперанто)

Описываются результаты анализа атмосферного воздуха в ряде пунктов г. Палермо (в том числе в районе, отделенном от города садами) на содержание полициклич., ароматич. углеводородов, обладающих канцерогенными свойствами. Пробы отбирались путем просасывания воздуха через бумажный фильтр. Собранный осадок обрабатывался смесью петр. эфира с бензолом в течение 4 час. Экстракт высушивался и остаток вновь растворялся в 10 *мл* циклогексана. Р-р выпаривался до 5 *мл* и остаток подвергался хроматографич. разделению на колонках, заполненных Al_2O_3. Оптич. плотность отдельных фракций определялась на УФ-спектрофотометре Бекмана. Спектры поглощения сравнивались с р-ром х. ч. (3,4)-бензопирена в циклогексане. Присутствие бензопирена обнаружено во всех пробах. С. Я.

57044. Повреждение верхних дыхательных путей соединениями фтора. Легкий (Poškození horních cest dýchacích sloučeninami fluoru. Lehký Bořivoj), Pracovní lékař., 1955, **7**, № 3, 165—167 (чеш.; рез. русс., англ.)

При произ-ве NaF нейтр-цией HF едким натром у рабочих наблюдались прободения носовой перегородки. В одном случае исчезла ткань надгортанника. Конц-ии пыли NaF на некоторых рабочих местах достигали 16,8 *мг/м³*, содержание HF — 4,4 *μг/л*, значительно превышая предельно-допустимую конц-ию. Была проведена капсуляция оборудования, приобретены респираторы. Рекомендовано промывание полости носа 3%-ной эмульсией $Mg(OH)_2$. Н. С.

57045. Отравление четыреххлористым углеродом. Едличка, Худачек (Otrava tetrachlormethanem. Jedlička Jaroslav, Chudáček František), Vnitřní lékařství, 1955, **1**, № 5, 339—344 (чеш.; рез. русс., англ., франц.)

Описан случай отравления CCl_4 у 44-летнего мужчины при работе в закрытом помещении с недостаточно герметичными огнетушителями, заряженными CCl_4. Отмечены тошнота, рвота, легкая желтуха, анемия, повышение т-ры до 39°, нарушение деятельности почек, на электрокардиограмме — признаки поражения миокарда. После выписки из госпиталя (через 30 дней) осталась повышенная утомляемость, приступы жара, ухудшение зрения. З. Б.

57046. Техника безопасности при производстве метанола. Гарсия-Перес (Seguridad e higiene del Trabajo. El metanol y los riesgos de su fabricación. García Pérez José), Ion, 1955, **15**, № 171, 595—597 (исп.)

При произ-ве CH_3OH рекомендованы следующие меры предосторожности: герметизация аппаратуры, установка полноценной вентиляции, безопасного электрооборудования, применение предохранительных клапанов при выпуске газа через трубопроводы, транспортировка отработанного угля только после суточного охлаждения в рефрижераторе и в течение последующих 48 час. в ангарах, снабжение рабочих на выгрузке $Ca(CH_3COO)_2$ деревянными башмаками, автоматизация наполнения бочек древесным дегтем, укрытие и ограждение емкостей. При применении CH_3OH в качестве р-рителя, кроме общих мер предосторожности, рекомендована замена одних материалов другими, в частности бензола 0,5%-ным р-ром пиридина (в произ-ве карандашей). Н. С.

57047. К вопросу о дерматитах у работающих на производстве красителей. Блюм, Смагг (A propos de quelques cas de dermites observées dans la fabrication des matiéres colorantes Blum P., Smagghe G.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 4 bis, S 110— S 111 (франц.)

Проводится разделение дерматитов (Д), возникающих у рабочих на произ-ве красителей, на Д, возникающие при действии нитро- и амино-производных ароматич. соединений, и Д, возникающих при действии азо-производных. К факторам, ускоряющим возникновение Д, относятся аллергия, индивидуальные свойства кожи, действие света, алкоголизм и др. С. Я.

57048. Профессиональные заболевания, вызванные охлаждающими жидкостями, и их предупреждение. Риччарди-Поллини (Il rischio professionale da fluidi frigorigeni e la sua prevenzione. Ricciardi-Pollini Ricciardo), Rassegna med. industr., 1955, **24**, № 4, 229—241 (итал.)

Приведена характеристика токсичности, воспламеняемости и взрывчатости в-в, применяемых в холодильном деле Сюда относятся: NH_3, SO_2, CO_2, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, изобутан, CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl, C_2H_5Br, CH_2CHCl, фреоны 11, 12, 114, 21, 22 и гликоли. Из перечисленных в-в малотоксичны только CO_2 и фреоны. Последние могут выделять при соприкосновении с огнем или раскаленным металлом ядовитые газы, напр. фосген. За исключением фреонов, SO_2 и CO_2, все охладительные жидкости воспламенимы и легко взрываются. Однако в холодильной пром-сти почти не наблюдается несчастных случаев. Рекомендовано примешивание к токсичным, но непахучим в-вам небольших кол-в пахучих нетоксичных. Н. С.

57049. Токсикологическое исследование атмосферы фабрики хирургических нитей. Иоанид, Борш, Попа, Звынкэ (Cercetarea toxicologică a atmosferei dintr-o fabrică de materiale de sutură. Ioanid N., Borş Gh., Popa I., Zvîncă El.), Farmacia, 1955, **3**, № 3, 12—16 (рум.; рез. русс., франц.)

В атмосфере производственных помещений ф-ки, изготовляющей кетгут, определялось содержание HCl (газ), Cl_2, Hg, CH_3COOH, C_2H_5OH. Исследования показали, что конц-ии всех перечисленных в-в в воздухе, кроме HCl, превосходят допустимые нормы. Я. В.

57050. Определение трихлоруксусной кислоты в моче как метод определения воздействия трихлорэтилена. Фишерова-Бергерова (Kyselina trichloroctová v moči jako exposiční test pro trichlorethylen. Eišerová-Bergerová V.), Pracovní lékař., 1955, **7**, № 4, 220—223 (чеш.; рез. русс., англ.)

Предлагается на основании определения содержания трихлоруксусной к-ты в суточном кол-ве мочи рабочих (средние данные анализов ее у 10 человек) рассчитывать среднюю конц-ию трихлорэтилена в воздухе рабочих помещений в период 8-часовой смены. Точность расчета: — 25 + 50%. Для упрощения расчетов построен график. И. С.

57051. Выделение бензойной кислоты с мочой в зависимости от концентрации толуола в воздухе. Тейсингер, Србова (L'élimination de l'acide benzoïque dans l'urine et son rapport avec la concentration maximum tolérable de toluène dans l'air. Teisinger J., Srbová J.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 3, 216—220 (франц.)

Установлено кол-во толуола (Т), поглощенное и выделенное через легкие у 15 рабочих после вдыхания паров Т, а также кол-во бензойной к-ты в моче. При содержании в воздухе 200 γ/л Т содержание C_6H_5COOH в моче достигало 2,1 г за сутки. При 100 γ/л (предельно допустимая конц-ия по нормам СССР) содержание C_6H_5COOH в моче не превышало нормы. Благодаря малой токсичности Т может быть рекомендован в качестве заменителя C_6H_6, если его конц-ии не превышают предельно допустимых. С. Я.

57052. Определение коэффициентов распределения бензола в воздухе, воде и масле. Козакова (Stanovení rozdělovacích koeficientů benzenu mezi vzduchem, vodou a olejem. Kozaková H.), Pracovní lékař., 1955, **7**, № 3, 150—152 (чеш.; рез. русс., англ.)

С целью изучения отравляющего воздействия наркотиков, напр., C_6H_6, поставлены опыты по определению коэфф. распределения наркотика в тройной системе: воздух — вода — масло. Обсуждается возможность экстраполяции результатов опытов на живой организм. К. З.

57053. Вредное действие бензола на человеческий организм. Медек (Škodlivé působení benzolu na lidský organismus. Medek Vladimír), Prakt. lékař, 1955, **35**, № 15-16, 375—377 (чеш.)

Кратко изложена клинич. картина острого и хронич. отравлений бензолом, меры предупреждения и лечения. Предельно допустимая конц-ия бензола в воздухе производственных помещений по нормам Чехословакии равна 0,05 *мг/л*. И. С.

57054. Изучение статистики несчастных случаев на цементном заводе в Роше (Швейцария). Матоушек (Étude d'une statistique d'accidents a la cimenterie de Roche. Matouschek F.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955, № 480, 243—244 (франц.)

Приводится анализ травматизма (Т) на цементном з-де за 6 лет. Учитывался характер Т, место происшествия и специальность пострадавшего. Выявлено, что в 58,8—81,7% повреждаются руки и только в 0,4% — глаза, 29,7—32% случаев Т связано с механич. оборудованием, 14,9—10,4% с очисткой сырьевых материалов и 7,1—13% с их разгрузкой. Коэфф. частоты F вычислялся из ур-ния $F = P/N$, где P — число случаев Т и N — число рабочих. 17% всего Т приходится на механич. мастерскую. Б. К.

57055. Загрязнения атмосферы и лондонский туман в декабре 1952 г. Уилкинс (Air pollution and the London fog of December, 1952. Wilkins E. T.), J. Roy. Sanit. Inst., 1954, **74**, № 1, 1—21 (англ.)

Рассмотрены причины возникновения стойких туманов со значительными конц-иями SO_2, CO, CO_2, SO_3 и пр. Приведены данные по содержанию примесей в атмосферном воздухе в период образования загрязненных туманов. Рассмотрены другие случаи возникновения стойких загрязненных туманов, вдыхание которых приводило к смертельным исходам. Ю. С.

57056. Загрязнение воздуха. Рейнс (Air pollution. Rains H. G.), Chemistry and Industry, 1954, № 6, 163 (англ.)

Автор считает причиной смертельных случаев, имевших место при распространении над некоторыми областями Англии густого тумана в декабре 1952 г., присутствие в последнем органич. соединений Pb, содержащихся в выхлопных газах автотранспорта. А. С.

57057. Разработка и внедрение мероприятий по борьбе с рудничной пылью на горных предприятиях Казахстана. Волохов М. И., Вестн. АН КазССР, 1954, № 2, 49—57

В целях борьбы с силикозом Институтом горного дела Академии наук КазССР совместно с работниками горных предприятий проведены работы по нормализации мокрого бурения, орошения пылевых очагов и проветривания выработок. Наиболее эффективным средством борьбы с пылью является комплексное применение орошения, мокрого бурения и проветривания. Описано приспособление для нормализации мокрого бурения. И. Л.

57058. Влияние влажности доломита на запыленность воздуха. Серенко А. С., Жидик А. В., Огнеупоры, 1955, № 8, 379—381

Увлажнение доломита (Д) до 4—6% позволяет снизить запыленность воздуха до требований санитарных норм за счет уменьшения содержания частиц размером 5—10 μ при переработке Д. Опыты проводились с фракциями Д 0—5 *мм* при 17—19° и относительной влажности воздуха 65—82%, при высоте падения фракций из бункера в поддон 1650 *мм*. Зависимость запыленности воздуха (*мг/м*³) от влажности фракций Д представлена в форме кривых. Н. С.

57059. Микроскопическое исследование пыли с помощью мембранных фильтров. Эйнбродт, Майер (Staub-Mikroskopie mit Membranfiltern. Einbrodt H. J., Maier K. H.), Staub, 1954, № 36, 264—27((нем.)

В качестве предметного стекла при микроскопич. исследовании пыли с размером частиц ~1 μ предложено использовать мембранный фильтр (МФ). Для предотвращения возможного коробления, растрескивания и сморщивания пластинки МФ ее предварительно обрабатывают дистилл. водой в течение 0,5 часа при 70—80° и затем высушивают в слегка спрессованном состоянии под вакуумом в течение 2 час. при 50°. Образец подготавливают пропитыванием пластинки МФ суспензией исследуемой пыли с последующей сушкой. Необходимую при исследовании под микроскопом прозрачность придают пластинам МФ пропитыванием их спец. маслами. Тонкая пористая структура пластинки МФ обеспечивает хорошее прилипание и равномерное распределение частиц пыли на ее поверхности и исключает конгломерацию частиц в процессе сушки. В. Г.

57060. Удаление загрязненного воздуха при продувке фильтрпрессов. Сысоева Л. Н., Захарова С. М., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 29—30

Для очистки воздуха рафинационных цехов от паров масла и продуктов его термич. разложения, выделяющихся при продувке фильтрпрессов, применяется вытяжная вентиляционная установка, состоящая из центробежного вентилятора, стационарного газопровода и передвижного укрытия (ПУ) для задерживания в нем выдуваемых сжатым воздухом частиц масла. ПУ представляет собой установленный на колесах короб, плотно примыкающий к фильтрпрессу. Приведены схемы устройства вытяжной системы и ПУ. Б. Т.

57061. О загрязнении воздуха на заводах по производству кукурузного крахмала. Тот, Гал

(A tengerikeményítő-gyárak ázemi levegűjének szennyzéseiről. Tóth Jenő, Gál István), Budapesti műszaki egyetem mezögazd. kém. technol. tánszékének evk., 1952, III — 1954, VIII (1954), 219—224 (венг.; рез. русс. англ.)

Изложены результаты исследования загрязнений воздуха сушильного, мешочно-фасовочного и декстринного цехов з-да по произ-ву кукурузного крахмала. П. Д.

57062. Защита работающих с радиоактивными веществами и удаление загрязненных отходов. Данстер (The protection of personnel working with radioactive materials and the disposal of contaminated waste. Dunster H. J.), Med. Illustr., 1954, **8**, № 11, 731—745 (англ.)

Изложены принципы организации защиты от воздействия радиоактивных в-в, способы дозиметрич. контроля, требования охраны труда, рекомендации по технике обращения с радиоактивными материалами, способы уменьшения кол-ва радиоактивных отходов и их обезвреживания. Жидкие загрязнения собираются промокательной бумагой, а порошкообразные перед уборкой смачиваются 5%-ным водн. р-ром глицерина. Загрязненные поверхности рук моются горячей водой с мылом или конц. р-ром $KMnO_4$ и затем 5%-ным р-ром $NaHSO_3$. Отмечена сложность стирки загрязненной одежды, так как при этом существует опасность внешнего облучения и вдыхания радиоактивных в-в. Приведено деление лабораторий на 3 класса в зависимости от вредности применяемого радиоактивного в-ва и его кол-ва. Рабочие поверхности в лабораториях защищаются покрытиями из бумаги, целлофана, стекла и т. п. Инвентарь окрашивается огнеупорными красками. Вытяжная вентиляция должна обеспечивать скорость тока воздуха 30—60 *м/мин*. С. Я.

57063. Нефтеперерабатывающий завод в Мантуе и его противопожарные устройства. Папини (La raffineria I. C. I. P. di Mantova e le sue attrezzature antincendio attuali e future. Papini Giuseppe), Antincendio, 1955, **7**, № 2, 85—88 (итал.; рез. англ., франц., нем., исп.)

57064. Борьба с пожарами. Бру (Le feu: ennemi public n° 1'. Brou W.-Ch.), Sci. et techn., 1954, **12**, № 3/4, 49—52 (франц.)

К списку средств тушения пожаров следует отнести также р-р $CuSO_4$, обнаруживший большую эффективность при тушении бомб и зажигательных гранат из белого Р. Описываются несколько типов переносных ведер-насосов, имеющихся в американской армии, а также схема автоматич. постоянной огнетушащей установки Спринклера с большим к. п. д. Б. Т.

57065. Силикоз с быстрой эволюцией у рабочих завода огнеупоров. Даниэлло, Джелепу, Попа, Михэйлеску, Иоанед (Silicoza cu evoluţie rapidă la muncitorii unei uzine de cărămidă refractara. Daniello L., Gelepu E., Popa V., Mihăilescu C., Ioaneţ Gh.), Studii şi cercetări stiint. Acad. R. P. R. Fil. Cluj, 1954, Ser. 2, **5**, № 3-4, 343—356 (рум.; рез. русс., франц.)

У 51 рабочего з-да огнеупоров после 3—5 лет работы была установлена быстро прогрессирующая форма силикоза (С). Клиника этой формы С, за исключением раннего появления силикотич. интоксикации, не отличается от хронич. С. Рентгенологич. быстро развивающийся С отличается менее выраженной сетчатостью, но значительным увеличением корня легкого; изредка можно было наблюдать признаки эмфиземы. Во всех случаях отмечены воспалительные изменения верхних дыхательных путей. Катаральные и атрофич. фарингиты наблюдались чаще и раньше, чем при С с хронич. эволюцией. Патогенез выявленной формы С обусловливается большим содержанием в воздухе рабочей зоны SiO_2 (24—134 *мг/м*^{3}). Высказано предположение, что скорость развития С во многом зависит от реактивности нервной системы. Б. Т.

57066. Огне- и термоустойчивость строительных материалов и элементов зданий. К изменению германского стандарта DIN 4102. Кристен, Блунк (Widerstandsfähigkeit von Baustoffen und Bauteilen gegenüber Feuer und Wärme. Zur Abänderung des Normblattes DIN 4102. Kristen Th., Blunk G.), Dtsch. Bauzeitschrift, 1955, **3**, № 12, 1102—1103 (нем.)

Рассмотрены вопросы: о величине допустимой т-ры нагрева наружной стены при испытаниях огнестойких материалов; о способе определения огнестойкости материалов, имеющих огнезащитные покрытия; о введении для огнестойких стен дополнительного испытания на динамич. нагрузку; об уточнении типа термопар и мест точек замера при огневых испытаниях и о введении определения кол-ва образующихся во время пожара дымовых газов. П. Б.

57067. Предупреждение взрывов. Майхилл (Explosion hazards. Myhill A. R.), Power and Works Engng, 1955, **50**, № 593, 375—379 (англ.)

Рассматриваются причины взрывов газо-, паро- и пылевоздушных смесей в производственных и складских помещениях, реакционных аппаратах и хранилищах. Для предупреждения взрывов пылевоздушных смесей рекомендуется применять насыщение атмосферы тонкодисперсными пылями инертных в-в (напр., бикарбоната натрия, гипса), не содержащих вредных для здоровья примесей свинца, кварца и др. С целью безопасного заполнения (или освобождения) сухих газгольдеров огнеопасным газом рекомендуется вытеснение воздуха (или газа) смесью инертных газов. Для получения последних в больших кол-вах применяется машина Гаррисона, состоящая из камеры для сжигания топлива, системы водяного охлаждения и вырабатывающая смесь, состоящую из CO_2 (11,5%), N_2 (88,0%) и следов CO и O_2. Применение водяного пара для вытеснения газа ограничено, вследствие способности пара к конденсации. М. Ф.

57068. Установка для кондиционирования воздуха на шерстепрядильной фабрике в Испании. Даутценберг (Klimaanlage in einer spanischen Woll spinnerei. Dautzenberg H.), Sanit. Technik, 1955, **20**, № 12, 445—447 (нем.)

57069. Новейшие достижения в применении иода как санирующего средства. Гершенфелд (Recent developments in iodine as a sanitizing agent. Gershenfeld Louis), Mod. Sanit, 1955, **7**, № 3, 26, 47—50 (англ.)

Краткие сведения о дезинфицирующих патентованных препаратах, неэлектролитах и электролитах, с указанием содержания в них активного иода. Препараты применяются также, как фунгициды и противовирусные средства. Н. С.

57070. Бактерицидное действие повседневного мытья рук. Борман, Блац (Die «entkeimende» Wirkung des alltäglichen Händewaschens. Bormann F. v., Blatz Elsbeth), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 8, 605—612 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведенным наблюдением установлено, что при обычном мытье рук имеет место только механич. удаление макроскопич. и микроскопич. загрязнений, но не дезинфекция. Споласкивание водой или применение жидкого мыла не оказывает влияния на флору рук; уменьшение кол-ва бактерий и исчезновение некоторых видов их, напр. стрептококков, достигается применением твердых ядровых мыл. При искусств. загрязнении рук B. Coli полное удаление последних достигалось только при применении пемзы или щетки. Н. С.

57071 К. Опасность пыли. Дейвис (Dust is dangerous. Davies C. N. London, Faber and Faber Ltd, XVIII, 116 pp., ill., 21 sh.) (англ.)

57072 П. Кремнийорганические соединения как средства дезинфекции. Мюллер, Рох, Барт (Siliziumverbindungen als Desinfektionsmittel. Müller Richard, Roch Johannes, Barth Hermann). Пат. ГДР 5164, 27.07.53

Кремнийорганические соединения (КС) — аналоги ДДТ, напр. *n*-дихлордифенилдиоксисилан (I) и *n*-хлорфенилметилдиэтоксисилан (II), обладают дезинфекционными свойствами. 0,3%-ный спирт. р-р I и 1,5%-ный II по силе бактериостатич. действия на *Staphylococcus aureus* превосходят 0,3%-ный р-р ДДТ, 1,5%-ный р-р фенола и 94%-ный р-р спирта. КС мало токсичны для теплокровных, напр., I безвреден в кол-ве до 3,5 *г* на 1 *кг* живого веса. Ю. Б.

57073 П. Производство изоляционного материала. Мак-Гарви (Manufacture of insulation. McGarvey A. R.) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 708939, 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 10, ii440 (англ.)]

Огнестойкая, прочная волокнистая изоляция, применяемая в холодильниках-хранилищах, изготовляется из неорганич. волокон (стекло, волокнистый шлак) (I), смолы PhOH — CH_2O (II) и огнестойкой составляющей ($CaH_4(PO_4)_2$, $NH_4Mg(PO_4)$, фосфата Al или их смеси) (III). Вулканизация II на волокнах производится совместно с III при т-ре 163—204°. Кол-во III составляет 15—40% от веса II, а кол-во II и III$\geqslant$5% от веса I. Б. Т.

57074. Транспортирование нитроглицерина. Лафт, Уолдин, Уокер, Райтсман (Nitroglycerin transport. Luft Alexander v. d., Waldin Vincent H., Walker Samuel, Wrightsman Philip G.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2694404, 16.11.54

Способ транспортировки взрывчатых эфиров азотной к-ты заключается в попеременном введении в трубопровод предварительно образованной водно-эфирной эмульсии и воды с тем, чтобы участки трубопровода, заполненные эмульсией, чередовались с участками, заполненными водой. Введение жидкостей осуществляется при давлении, обеспечивающем их перемещение по трубопроводу со скоростью ~1 *м/сек*. Н. С.

См. также: Отравления и борьба с ними 16350Бх, 16824Бх, 16917Бх, 16962—16965Бх; Взрывоопасная смесь 54411. Взрывоопасность сахарной пыли 56518

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Новое руководство по неорганической химии. Ред. Паскаль. (Nouveau traité de chimie minérale. Sous la direction de Pascal Paul. Paris, Masson et C[ie]) (франц.)

Фундаментальное руководство в 19 томах, намеченное к изданию в 1956—1960 гг.

Том I. Введение. Современные представления о строении. Воздух, вода, водород, дейтерий, тритий, гелий и инертные газы, радон.

Том II. Литий, натрий, калий.

Том III. Рубидий, цезий, франций, медь, серебро, золото.

Том IV. Бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий и радиоактивные ряды.

Том V. Цинк, кадмий, ртуть.

Том VI. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий.

Том VII. Редкие земли, скандий, иттрий.

Том VIII. Углерод, кремний, германий.

Том IX. Олово, свинец, титан, цирконий, гафний, торий.

Том X. Азот, аммоний, фосфор.

Том XI. Мышьяк, сурьма, висмут, ванадий, ниобий, тантал, протактиний.

Том XII. Кислород, сера, селен, теллур, полоний.

Том XIII. Хром, молибден, вольфрам.

Том XIV. Уран, ураниды.

Том XV. Фтор, хлор, бром, иод, технеций, рений, марганец.

Том XVI. Железо, кобальт, никель.

Том XVII. Комплексные соединения железа, кобальта и никеля.

Том XVIII. Рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина.

Том XIX. Теория и описание металлических сплавов. Д. Т.

Новое руководство по неорганической химии. Ред. Паскаль. Том I. Общие сведения. Воздух. Вода. Водород. Дейтерий. Тритий. Гелий и инертные газы. Бунсьер, Хайсинский, Пантье, Паскаль, Вьяллар (Nouveau traité de chimie minérale. Direct. Pascal Paul. Tome I. Genéralités. Air. Eau. Hydrogéne. Deutérium. Tritium. Helium et gaz inertes. Bouissieres G., Haissinsky M., Pannetier G., Pascal P., Villard R. Paris, Masson et C[ie], 1101 p., 8400 fr.) (франц.)

Общее введение (классификация элементов, строение атома, строение и свойства ионов, виды химической связи, свободные радикалы, строение молекул, макроструктуры, стеклообразное состояние, соединения, существующие только в кристаллическом состоянии) и разделы: воздух, вода, водород, дейтерий, тритий, гелий и инертные газы, радон. А. Н.

Новое руководство по неорганической химии. Ред. Паскаль. Том X. Азот. Фосфор. Дюбризе, Паскаль (Nouveau traité de chimie minérale. Direct. Pascal Paul. Tome X. Azote. Phosphore. Dubrisay, R., Pascal P. Paris, Masson et C[ie] 963 p., ill.) (франц.)

Общие сведения об элементах V группы. Азот. Фосфор. Фосфорорганические соединения. А. Н.

Качественный неорганический анализ. Венгер, Монье, Русккони (Analyse qualitative minérale. Wenger Paul-E., Monnier Denys, Rusconi Yvonne. Paris, Dunod, 1955, 315 p., ill.) (франц.)

В книге в систематической форме изложены теоретические основы качественного анализа, описаны важнейшие реакции катионов и анионов, техника работы и методы выполнения анализа.

В теоретической части рассмотрен вопрос о диссоциации электролитов, закон действия масс, кислотно-основные равновесия, окислительно-восстановительные реакции, комплексные соединения в аналитической химии, катализ, коллоиды и явления адсорбции.

В описательной части приведены важнейшие аналитические реакции на следующие катионы и анионы:

Группа I.
Подгруппа A: Ag, Hg^{I}, Tl, Pb, Cu^{I}
Подгруппа B: Hg^{II}, Pb, Cu^{II}, Ru, Rh, Pd, Os, Bi, Cd
Подгруппа C: As, Sb, Sn, Au, Ir, Pt, Se, Te, Ge, Mo, W, V
Группа II.
Редкоземельные и примыкающие к ним элементы: La, Ce, Eu, Y, Sc, Th
Подгруппа A: Nb, Ta, Ti, Re, Co, Ni
Подгруппа B: Al, Fe, Cr, U, Zr, Hf, Be, Ga, In
Подгруппа C: Zn, Mn
Группа III. Ra, Ba, Sr, Ca
Группа IV. Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4
Анионы:
Cl, Br, J, F, ClO^-, BrO^-, JO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, ClO_4^-, JO_4^-, CN^-, CNO^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, $S_2O_8^{2-}$, N_3^-, NO_2^-, NO_3^-, $H_2PO_2^-$, HPO_3^{-2}, PO_3^-, $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-}, BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$, SiO_3^{2-}, SiF_6^{2-}, CO_3^{2-}, CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$.

В практической части описаны техника аналитических операций (растворение, осаждение, фильтрование, прокаливание и др.), в том числе в полумикро-и микромасштабах; описан ход анализа. А. Б.

Хроматография на бумаге. Изд. 3-е. Крамер (Papierchromatographie. Cramer Friedrich), 3. Aufl., Weinheim, Verlag Chemie GmbH., 1954, 136 S., ill.) (нем.)

Практическое руководство для биохимических лабораторий.

В первой, общей, части книги изложены теоретические основания хроматографии, подробно описана методика качественной (одномерной и двухмерной) и количественной хроматографии на бумаге, препаративной хроматографии на бумаге и на целлюлозных колонках, электрофореза на бумаге.

Во второй части приведены подробные сведения о качественной и количественной хроматографии на бумаге аминокислот, их динитрофенилпроизводных, пептидов, белков, сахаров и их фосфорнокислых эфиров, одно-и многоатомных спиртов, редуктонов, аскорбиновой кислоты, пуринов, нуклеотидов, нуклеозидов, нуклеиновых кислот, птеринов и флавинов, фенолов, органических кислот, витаминов, антибиотиков, порфиринов, стеринов и стероидов (хроматография с «обращенной фазой»), некоторых синтетических красителей и неорганических соединений.

Книга снабжена рисунками и цветными таблицами, шаблонами на кальке. Несмотря на небольшой объем дает подробные и проверенные на практике указания для проведения каждого вида определений. В библиографическом указателе (362 назв.) приводится литература по 1953 г. включительно. Л. Б.

Пластические массы. Госсо (Les matières plastiques. Gossot Jacques. Paris, Dunod, 1953, 211 p., ill.) (франц.)

В книге изложены в популярной и сжатой форме способы производства и переработки, а также методы испытаний пластических масс. Основное внимание уделено вопросам переработки материалов в готовые изделия. Описательная часть содержит большое количество схематических рисунков, поясняющих принцип действия различных устройств для обработки пластических масс. Книга может быть рекомендована для технического персонала заводов, для работников заводских и научно-исследовательских лабораторий. А. Ж.

Промышленные клеи. Рива-Лаусс (Les colles industrielles. Rivat-Lahousse A. Paris, Dunod, 1956, 432 p., ill.) (франц.)

Монография. Описаны природные и синтетические клеи, применяемые в настоящее время в промышленности.

В первой части книги изложены современные теоретические представления об адгезии (взаимодействие полярных групп) и основные принципы применения клеев. I глава — теории адгезии. Во II главе рассмотрено влияние различных факторов на свойства клея и клеевого соединения. III глава посвящена исследованию механических характеристик клеевого соединения; большое внимание уделено правильности подготовки образцов для испытаний, приведен ряд практических рекомендаций по изготовлению образцов и обработке результатов испытаний с привлечением методов вариационной статистики. В IV главе описаны практически употребляемые способы и приемы склейки изделий различных конфигураций.

Во второй части книги подробно описаны свойства и характеристики промышленных клеев на основе термореактивных (фенольных, мочевиноальдегидных, эпоксидных, фурановых и кремнийорганических) смол и полиуретанов, а также свойства клеев на основе полимеризационных смол, каучуков, животных и растительных продуктов. Для большинства описанных клеев приведены основная структура входящего в их состав полимера, рецептуры клеющих составов, режимы склейки и физико-механические свойства клеевого соединения.

Книга, особенно в первой части, представляет большой интерес для научных работников в области получения и применения синтетических клеев. А. Ж.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

C

E

F

G

L

M

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

e-

5983
G.

nte-,
Akt.

9

5355
5577

o.

5496

5914

5671
601,

5597
854,

n

ciale

Co.

als,

o.

lture

Army

55696
zy.

y
5663,

i
erke

riken

gnie-
es.
en.

eut-
b. H
hungs

Технический редактор *Л. М. Хелемская*

Подписано к печати 17/XI 1956 г. Формат бумаги $84 \times 108^{1}/_{16}$. Бум. л. $16^{3}/_{8}$. Печ. л. 52,89
Уч.-изд. 90,7 Тираж 4875. Зак. 610

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 руб. 50 коп.

Prin'-d in the USSR

XUM